

Einführung in die theoretische Physik

I n d r e i B ä n d e n

Von

Dr. Clemens Schaefer

n. B. Professor der Physik an der Universität Bonn

ZWEITER BAND

Theorie der Wärme, Molekular-kinetische Theorie
der Materie

Mit 88 Figuren im Text

Zweite,
verbesserte und vermehrte Auflage



Berlin und Leipzig 1929

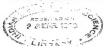
WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung - J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung - Georg Reimer - Karl J. Trübner - Veit & Comp.

4332

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright 1933 by Walter de Gruyter & Co.
Verlags- u. Buchhandlungsgesellschaft m. b. H. in Berlin, Leipzig,
Hamburg, Köln, Frankfurt a. M., Stuttgart, München, Basel.
Berlin W 18, Unter den Eichen 87.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Vorwort zur ersten Auflage.

Die überaus freundliche Aufnahme, die der erste Band dieses Werkes gefunden hat, hatte mich unter normalen Verhältnissen angespornt, die Fortsetzung möglichst zu beschleunigen. Der Weltkrieg, der wenige Wochen nach dem Erscheinen des ersten Bandes ausbrach, hat dies verhindert. Erst im Dezember 1918 konnte ich die Arbeit am zweiten Bande wieder aufnehmen, dessen ersten Teil ich bereits dem Fachgenossen vorlege. Er enthält die Wärmetheorie (Wärmeleitung und Thermodynamik) und die klassische Theorie der Materie (Gastheorie und statistische Mechanik). Das letzte Kapitel schildert das Eingreifen der Quantentheorie in die Lücken, die von der klassischen Theorie nicht ausgefüllt werden konnten.

Die ganze Anlage dieses Bandes ist nach denselben Grundsätzen erfolgt, die ich im Vorwort zum ersten Bande ausführlich dargelegt habe und auf die hier verwiesen werden kann. Besonders beachtet haben meine Darstellung der Thermodynamik die bekannten Werke von Planck und Nernst; in der molekular-kinetischen Theorie habe ich mehr in wesentlichen an das ausgezeichnete Werk von P. und T. Ehrenfest in der mathematischen Enzyklopädie angeknüpft.

Schließlich Fachgenossen bin ich für ihre freundliche Unterstützung zu herzlichem Danke verbunden: Herr Privatdozent Dr. F. Betsche in Berlin hat das Manuskript zur Thermodynamik, Herr Privatdozent Dr. E. Buchwald dasjenige zur kinetischen Theorie durchgesehen; beiden Herren verdanke ich zahlreiche Verbesserungsvorschläge und Anregungen; dergleichen für die Thermodynamik den Assistenten am physikalischen Institut der Universität Breslau Pbl. Dr. E. Kohn, Pbl. Dr. S. Benedict, Herrn Dr. H. Senftleben. Meinen warmen Dank hat mich ferner vielfach mein Freund und Kollege Professor Dr. Arnold Becken unterstützt.

Die Figuren hat Herr Stollwerckmeister F. Hahn mit großer Sorgfalt und Verständnis gezeichnet.

Beim Lesen der Korrektur beteiligten sich, freundlichstweise die Herren Buchwald, Hahn und cand. phil. M. Busch.

Damit alles sage ich hier nochmals meinen herzlichsten Dank, der in gleicher Weise auch die Verlagshandlung gebührt, die das Buch trotz der schweren Zeitverhältnisse heraufgeführt hat. —

In dem Augenblicke, in dem ich dieses schreibe, geht meine 17-jährige akademische Tätigkeit an der Universität Berlin ihrem Ende entgegen. Während dieser Zeit bin ich zahlreichen Kollegen persönlich und wissenschaftlich begegneten; niemand als ich selbst kann beurteilen, wie groß die Bereicherung ist, die mir der Verkehr mit ihnen gegeben hat. Zum Zeichen meines Dankes habe ich es gewagt, ihnen diesen Band zu widmen; möchte er sich ihrem Beschall erwenden!

Breslau, im Oktober 1900.

Clemens Schaefer.

Vorwort zur zweiten Auflage.

(1902.)

Die erste Auflage dieses Bandes ist mit Oktober 1889 vergriffen; da um dieselbe Zeit auch die zweite Auflage des ersten Bandes erschöpft war, ließ es sich leider nicht vermeiden, daß die zweite Auflage dieses Bandes, die ich bereits den Fachgenossen versagt, sich um ein halbes Jahr verzögert hat. Ich habe bei der Neubearbeitung an den Grundsätzen festgehalten, die auch bisher als Richtschnur dienen.

Von Veränderungen sind folgende hervorzuheben: Das Energieprinzip (Nr. 35 bis 36) wurde umfänglicher und eingehender behandelt, die Nummern 38 bis 40, die Anwendungen der beiden Hauptsätze auf praktisch wichtige Prozesse bringen, Mannigfaltig. Ferner wurden Mannigfaltig die Nummern 32 bis 34, die eine kurze Darstellung der Untersuchungen von Kundt von chemischen Erscheinungen in stark verdünnten Gasen geben sollen. Für manche wertvolle Anregung, namentlich die Literaturangaben betreffend, habe ich mich für diese letzteren Kapitel des Werks von Leonhard E. Loeb, *Chemie Theory of Gases* (Mc. Graw Hill Book Company, New York 1900) zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Die einschneidendsten Änderungen hat das XI. Kapitel „Das Energieprinzip der Quantentheorie“ erfahren. Dies liegt an Werten der Sache, von man bedenkt, was das letzte Jahrzehnt physikalischer Forschung auf diesem Gebiete gebracht hat. Die besondere Schwere lag darin, daß zwar die Bedeutung und Notwendigkeit der Quantentheorie für die Theorie der spezifischen Wärmen, die chemische Konstante, die Gesezsetzung gezeigt werden sollte, während anderseits die experimentelle Darstellung der Quantentheorie dem dritten Bande vorbehalten werden mußte. So mußte — wie schon bei der ersten Auflage — versucht werden, einen ausweichenden Mittelweg zu finden, — nur daß inzwischen die Schwierigkeiten einer derartigen Darstellung sehr gewachsen sind. Man kann daher sehr wohl über die hier gebotene Auswahl verschiedener Meinung sein; ich kann aber versichern, daß die jetzt vorliegende Dar-

stellung des Resultat seltener Uebersetzung ist, und werde für jeden guten Theil dankbar sein.

Zahlreichen Fachgenossen habe ich für ihre freundliche Unterstützung zu danken; vor allem meinem Freunde Prof. Dr. E. Lohr in Bonn und meinem nächsten Kollegen Prof. Dr. F. Reichen. Mit beiden habe ich mehrere Besprechungen über die Herausgabe, die mich sehr gefördert haben. Dem anderen verdanke ich vor allem wertvolle Anregungen betreffend die Darstellung der Thermodynamik, deren Niederschlag der Leser namentlich in den Nummern 30 bis 33 und 38 bis 40 findet; der letztere dagegen hat mich bei Bearbeitung der Kapitel IX bis XI mit seiner reichen Erfahrung immer wieder in lebenswichtigen Wahn orientirt. Auch Herrn Kollegen A. Sackel in Halle bin ich für eine freundliche Beratung sehr zu Dank verbunden, nicht weniger Herrn Kollegen Dr. Sternberg in Breslau für seine wertvolle Hilfe bei der Formulierung der Nummern 34.

Die notwendigen neuen Zeichnungen hat, wie schon für die erste Auflage, Herr Dr. Paul Hahn mit Geschick und Verstande angefertigt; für Unterstützung beim Lesen der Manuscripten habe ich meinen Assistenten Dr. W. Eisele und Dr. Joh. Jaumann zu danken.

Somit übergebe ich diese zweite Auflage der Öffentlichkeit mit dem Wunsche, daß sie dieselbe wohlwollende Aufnahme wie die erste erfahren möge.

Breslau, im April 1885.

Clemens Schaefer.

Inhalt.

vi

Viertes Buch. Theorie der Wärme.

Richtung: Grundtheorien und Definitionen.

Seite

1. Wärmegleichgewichte, Thermometer, empirische Temperatur	1
2. Wärmestufe, spezifische Wärme	2

Erstes Kapitel

Theorie der Wärmeleitung.

3. Der Begriff der Wärmeleitung und der Wärmestrom	10
4. Zusammenhang zwischen Wärmestrom und Temperatur	14
5. Beziehung zwischen den Konstanten des Wärmestroms und den Konstanten des Temperaturgradienten	15
6. Differentialgleichung der Wärmeleitung; Grenzbedingungen	20
7. Adaptation einer Lösung auf homogen und inhomogenen Temperaturgradienten; Randwertigkeit der Lösungen	25
8. Bestimmte Wärmeleitungsprobleme; räumliche Probleme	29
9. Partikuläre Lösungen der Wärmeleitungsgleichung	30
10. Differentialgleichung der linearen Wärmeleitung mit Berücksichtigung der zeitlichen Abhängigkeit; stationärer Zustand (Steady state von Debye)	47
11. Lineare Wärmeleitung: Methode von Franz Neumann	51
12. Lineare Wärmeleitung: Temperaturverläufe	54
13. Entwicklung willkürlicher Funktionen nach Eigenfunktionen	60
14. Das Poisson'sche Integral	69
15. Wärmeleitung in einem unendlich langen Stab	64
16. Die Methode der elektrisch geladenen Körper von F. Kohlrausch	68
17. Dimensionen; Messungsmethoden	70

Zweites Kapitel

Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie.

18. Der Energiebegriff in der Mechanik	73
19. Die Wärme als neue Energieform (J. B. Mayer, Julius Helmholtz)	79
20. Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie	80

21. Zustandsgleichung, ideale Gase	362
22. Die Arbeit der äußeren Kräfte, speziell des Drucks; spezifische Prozesse	363
23. Die Zustandsgleichung der idealen Gase; der Versuch von Gay-Lussac mit Thomson-Bombe	365
24. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf ideale Gase	368
25. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf einen beliebigen Körper, Stoff	369
26. Die von der Wirklichen Zustandsgleichung der realen Gase; Anwendung des ersten Hauptsatzes auf ein reales Gas	374
27. Eigenschaften der Carnotschen Kreispumpe	379
28. Polytropische Prozesse, verallgemeinerte Carnotscher Prozess	380
29. Chemische Reaktionen ohne Volumenänderungen	389
30. Chemische Reaktionen mit Volumenänderungen	391

Drittes Kapitel.

Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie.

31. Allgemeine Charakterisierung der Bedeutung des zweiten Hauptsatzes	396
32. Beweis eines Hilfssatzes	398
33. Das Perpetuum mobile zweiter Art	399
34. Die klassische Formulierung des zweiten Hauptsatzes	401
35. Die Bedeutung der Entropie; Anwendung auf den Gay-Lussacschen Versuch und die Differenz idealer Gase	408
36. Reversible und irreversible Prozesse	408
37. Das Prinzip von der Vermehrung der Entropie	409
38. Allgemeine Folgerungen über den Einfluß thermodynamischer Maschinen	410
39. Die realen Dehnungen der Temperatur	411
40. Seltenerer Vorgang, Iren und gebundene Körper; adiabatischer und isothermer Prozess	418
41. Gleichgewichtshypothesen	420

Viertes Kapitel.

Physikalisch homogene Systeme.

42. Allgemeine Formulierung	422
43. Der Zustand des Systems wird durch zwei Variablen bestimmt	424
44. Beispiele, Beispiele, ideale Beispiele realer Gase	428
45. Der Gay-Lussacsche und der Thomson-Javalische Versuch mit einem realem Gas	431
46. Effusion reeller Gase	434
47. Isotrope (flüssig oder fest) Körper unter atmosphärischem Druck	436
48. Kompressible (flüssig oder fest) Körper unter atmosphärischem Druck	438

Fünftes Kapitel.

Physikalisch heterogene Systeme.

49. Formulierung der Grundgleichungen	440
50. Anwendung auf den Verdampfungsprozess	442
51. Die Theorie des Siedepunktes	445

	Seite
33. Anwendung der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung auf das Schmelzen und Erhitzen	218
34. Der Tripelpunkt	219
35. Absolute Temperatur	222
36. Thermische Expansion	226
37. Energie, Entropie, thermodynamisches Potential für ein heterogenes System	232
38. Allgemeine Ableitung der Beziehungen für das Gleichgewicht	237
39. Das Gleichgewicht Phasengestalt	239
40. Klassifikation des Systems nach der Anzahl der Freiheitsgrade und der Komponenten, Beispiel zur Phasengestalt	245
41. Ableitungstheorie des Gleichgewichts von Druck und Temperatur	249
42. Dampfdruck, Siedepunkterhöhung, Gefrierpunktniedrigung einer Lösung	250
43. Der osmotische Druck von Lösungen	262
44. Kompression mit einer physikalisch heterogenen Substanz	267
45. Nernst'sche Beziehung von Entropie, Energie und Wärmeinhalt für ein Wasser-Wasserdampfgemisch	271
46. Verwendung des Entropie-Temperatur- und des Molal-Quotienten	278

Sechstes Kapitel.

Spezielle Systeme (Gase und verdünnte Lösungen).

47. Energie, Entropie und thermodynamisches Potential eines Gemisches idealen Gases	282
48. Thermodynamisches Gleichgewicht einer Mischung; das Mischungs- gewicht	288
49. Experimentelle Prüfung des Mischungsgewichts	294
50. Anwendung des Mischungsgewichts auf das Gleichgewicht heterogener Systeme	303
51. Energie, Entropie, thermodynamisches Potential für verdünnte Lösungen	309
52. Das thermodynamische Gleichgewicht in Lösungen; das Mischungsgewicht und osmotischer Druck verdünnter Lösungen	316
53. Das Verteilungsgesetz von Bernoulli	318

Siebentes Kapitel.

Die chemische Affinität und das Wärmetheorem von Helmholtz.

54. Das Problem der chemischen Affinität	326
55. Die Beziehung der elektromotorischen Kraft zur Affinität	328
56. Das Nernst'sche Wärmetheorem; die Affinität inhomogener Systeme	332
57. Die Affinität geöffneter Systeme nach dem Nernst'schen Theorem; die chemische Konstante und die Entropiekonstante	341
58. Erweiterte Formulierung des Nernst'schen Theorems (nach Planck)	348

Achtstes Buch.

Molekular-kinetische Theorie der Materie.

59. Allgemeine Charakterisierung der Aufgabe und der Methode der kinetischen Theorie	360
---	-----

Zehntes Kapitel.

Besondere kinetische Theorie des Gases.

	Seite
83. Die Zustandsgleichung der ätheren Gase	359
84. Die Veranschaulichung von Clausius	367
85. Einfluss von der Wechselwirkungsverteilung	379
86. Das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten	378
87. Zustandsgesetz von Funktionen der Geschwindigkeiten	383
88. Das Aggregationsgesetz und seine Konsequenzen	399
89. Die kinetische Theorie der spezifischen Wärmen ätherer Gase, Kräfte derselben	404
90. Die kinetische Theorie der spezifischen Wärmen fester Körper der Lösung: Polytropische Gase; Kräfte der kinetischen Theorie	409
91. Mischgase, ihre Wärmes	410
92. Transport einer bestimmten Größe (Impuls oder Energie)	413
93. Ändung und Wärmestrom	428
94. Theorie der aus der kinetischen Gleichung (Maxwell'sche Gleichung)	434
95. Strömung von Gasen durch Kapillaren, Permeationströmung	431
96. Strömung von Gasen durch Kapillaren, Mischel der Strömung von der Rohrwand	435
97. Strömung von Gasen durch Kapillaren, Knudsen'sche Molekularkinetik	441

Elftes Kapitel.

Entropie und Wahrscheinlichkeit.

98. Maß wahrscheinl. Kapseln	449
99. Resultat des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes und des Aggregationsgesetzes	456
100. Das Boltzmann'sche Entropiegesetz nach der H-Theorie und dem Kalkül	457
101. Thermodynamische Wahrscheinlichkeit, Entropie und Zustandssumme	469
102. Wahrscheinlichkeit oder Entropie der Mischel der Mischel	479

Zwölftes Kapitel.

Statistische Mechanik.

103. Allgemeine Darstellung der Methode und der Methode der statistischen Mechanik	479
104. Die kinetischen Gleichungen der Dynamik	479
105. Phasenraum, Phasenpunkte, Phasenlinien, Liouville'scher Satz	481
106. Statistische Gleichgewichte	483
107. Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Kristallität der Aggregationszustände	489
108. Die Schmelzwärme und die kinetische Gleichung nach Gibbs	507
109. Zustandsgesetz anderer Körper, Schmelzwärme des Gases	504
110. Zustandsgleichung anderer unpolaren Gase	508
111. Das Aggregationsgesetz; die Theorie der spezifischen Wärmen	509
112. Die Mischel der Energie in der kinetischen Verteilung	513
113. Der zweite Hauptsatz; die physikalische Bedeutung der Größe H	515
114. Das Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz	517
115. Entropie und thermodynamische Wahrscheinlichkeit; allgemeine H-Theorie	527
116. Theorie des Schmelzwärmeverhältnisses in isothermen Lösungen	533
117. Theorie der Mischelverhältnisse in Gasen und Lösungen	537
118. Theorie der Brownianen Molekularkinetik	543
119. Vereinbarkeit des Propriums mit dem 11. Art nach der kinetischen Theorie	551

Zehntes Kapitel.

Das Eingreifen der Quantentheorie.

117. Verallgemeinerung der Planckschen Verteilung	117
118. Die Plancksche Strahlungsgesetz von Planck	118
119. Die Rayleighsche Theorie der spezifischen Wärme fester Körper	119
120. Verfeinerung der Rayleighschen Theorie durch Debye	121
121. Die spezifische Wärme der Gase	122
122. Die Größe der molekularen Drehmomente	123
123. Die chemische Kristalline und die Rotationsmomente	124
124. Direkte Bestimmung der Rotationsmomente aus rotatorischen Gittern	125
125. Die Bose-Einsteinische Statistik; Herleitung	125
126. Die Fermi-Dirac'sche Statistik; Herleitung; das Elektronengas	126

Zweites Kapitel.

Das Eingreifen der Quantentheorie.

117. Verallgemeinerung der Planckschen Verteilung	117
118. Die Plancksche Strahlungsgesetz von Planck	118
119. Die Rayleighsche Theorie der spezifischen Wärme fester Körper	119
120. Verfeinerung der Rayleighschen Theorie durch Debye	121
121. Die spezifische Wärme der Gase	122
122. Die Größe der molekularen Drehmomente	123
123. Die chemische Kristalline und die Rotationskonstante	124
124. Direkte Bestimmung der Rotationskonstante eines reellen Gases	125
125. Die Bose-Einsteinische Statistik; Herleitung	125
126. Die Fermi-Dirac'sche Statistik; Herleitung; das Elektronengas	126

den Grad der Warmheit. Nach ähnlichen Überlegungen unterliegt auch, wenn man zwei warme Körper nicht gleichzeitig oder unmittelbar vacheinander, sondern im längeren Zeitabstande auf der Beobachtung in der Skala der Warmheit unterwerft; man trauf sich dann auf die Erinnerung verlassen und sei in dem wenigsten Falle in der Lage, ein richtiges Urteil zu fällen. Wenn auch zuzugeben ist, daß manche Menschen durch tägliche Übung einen verhältnismäßig großen Grad von Sicherheit im Beurtheilen des Warmgrades erreichen können (für die einige psychische Zwecke völlig ausreichend sein mag), so genügt dies doch nicht, um die geschilderte Art der Messung zu einer wissenschaftlich benutzbaren zu machen. Wir bedürfen dann eines von Menschen und unsern Empfindungen unabhängigen Instrumentes.

Um uns dieser zu verschaffen, müssen wir folgendenmaßen vorgehen: Wir müssen ein und denselben Körper nacheinander in Zustände bringen, die — nach dem Theorem beurteilt — verschiedenen Graden der Warmheit entsprechen. Dies ist sehr leicht gemäß dem zu erreichen. Z. B. können wir den gerade betrachteten Körper der Reihe nach in Wasser von verschiedenen Eis-, schmelzendem Eis- und siedendem Wasser stellen. Nachdem der Körper hinreichend lange Zeit in einem der Wasser gewesen ist, wissen wir nach unserem Theorem, daß der Körper entweder mit schmelzendem Eis oder Eis- oder siedendem Wasser gleich warm geworden ist. Durch geistig gewählte, reinen den obigen Warmheitsgraden folgende Bilder kann man es so erreichen, daß der Körper nach einander aus gleicher Höhe von bestimmten Massen, die bestimmten Graden der Warmheit entsprechen. Wir können nun feststellen, daß gleichzeitig mit Änderung des Grades der Warmheit an dem betrachteten Körper gewisse Veränderungen vor sich gehen. Z. B. ändert sich das Volumen meistens in dem Maße, daß es mit wachsendem Warmgrade zunimmt; ferner ändert sich der elektrische Widerstand des Körpers, die Elastizitätsmoduli nehmen andere Werte an etc. Wir suchen nun, um zu einem wissenschaftlich brauchbaren Maße des Warmgrades zu gelangen, voraussetzen, daß die beobachteten Veränderungen in eindeutiger Weise mit dem verändereten Warmgrade verknüpft sind. Dann können wir eine beliebige der genannten Änderungen der Körper-eigenschaften zur eindeutigen Charakterisierung des Warmgrades benutzen. Habe der Körper z. B. bei Warmgleichheit mit schmelzendem Eis das Volumen V_0 , bei Warmgleichheit mit siedendem Wasser das Volumen V_1 , so können wir die Volumenzunahme $(V_1 - V_0)$ des Körpers zur quantitativen Charakterisierung des Warmgrades des Körpers benutzen. Jedoch, wenn der betreffende Körper die Volumenzunahme $(V_1 - V_0)$ erfährt, hat er den gleichen Warmgrad wie schmelzendes Eis- oder siedendes Wasser. Eine beliebigen Volumenzunahme $V - V_0$ entspricht also auch Warmgleichheit mit einem ganz bestimmten Grade. Natürlich hätten wir auch das Volumen V selbst zur Bestimmung des

Wärmegrad selbst messen können, ebenso die relative Widerstandsveränderung usw.

Nachdem wir es an einem Körper durch seine Volumenveränderung einen Wärmegrad zu charakterisieren gelernt haben, können wir diesen „gelesenen“ Körper dann benutzen, nach dem Wärmegrad beliebiger anderer Körper zu bestimmen. Wir bringen dann den gelesenen Körper, den wir die „Thermometer“ nennen, mit dem zu untersuchenden in direkte, möglichst innige Berührung. Man habe vor uns schon vorher auf die Erfahrung beruhen, daß zwei in Kontakt befindliche Substanzen schließlich den gleichen Wärmegrad erhalten. Dagegen beobachten wir, daß, sobald das Thermometer mit dem zu untersuchenden Körper in Verbindung gebracht worden ist, sowohl das Thermometer, als auch der Körper Volumenänderungen zeigen. Es ist dabei sehr wichtig, zu beachten, daß die Volumenänderungen der beiden in Berührung befindlichen Körper das entgegengesetzte Vorzeichen haben. Sobald das Volumen des „Thermometers“ zu, so nimmt das des zu messenden Körpers ab, und umgekehrt. Im ersten Falle wird also das Thermometer wärmer, der zu messende Körper kälter, im zweiten Falle ist es genau umgekehrt. Der Wärmegrad des einen Körpers nimmt also ab, der des anderen zu: die beiden Substanzen stehen im „Wärmestromtausch“. Nach einer hinreichend langen Zeit sind jedoch beide Volumina, sowohl das des Thermometers, als das des zu messenden Körpers, konstant geworden. Wir sagen also jetzt, daß der Wärmegrad beider Substanzen sich nicht mehr ändert: der „Wärmestromtausch“ hat aufgehört, und die beiden Körper stehen jetzt im „Wärmegleichgewicht“. Lassen wir jetzt am Thermometer die Volumenänderung ab, die nach dem Volumen eines bestimmten Wärmegrades entspricht, so bestimmt diese gleichzeitig den entsprechenden Wärmestand des mit dem Thermometer im Wärmegleichgewicht befindlichen zu messenden Körpers.

Wir führen nun die üblichen Bezeichnungen ein. Wenn zwei Körper im Wärmegleichgewicht sind, so sagen wir: „beide Körper haben den gleichen Temperatur“. Lassen wir also unser Thermometer der Reihe nach mit den verschiedenen Körpern im Wärmegleichgewicht bringen, können wir allen diesen Körpern im Wärmegleichgewicht eine bestimmte Temperatur zuschreiben, die gemeinsam wird durch die Volumenänderung des mit der Substanz im Kontakt befindlichen Thermometers. Die so definierte Temperatur mißt den Grad der Wärmeheit der Körper, und das Thermometer ist das wissenschaftliche Instrument, das an Stelle unseres „Wärmesinner“ getreten ist.

Damit dem selben abstrakten Begriffe „Temperatur“ bzw. „Wärmegleichgewicht“ eine verständliche physikalische Bedeutung zukommt, muß aber noch eine weitere Bedingung erfüllt sein: Es sei nämlich das „Thermometer“ gleichzeitig sowohl mit einem Körper A , als auch mit einem Körper B im Wärmegleichgewicht. Die Frage ist dann, ob die beiden Körper A und B auch unter sich im Wärmegleichgewicht stehen,

d. h. gleiche Temperatur haben. Ob diese Forderung in der Natur für das Gleichgewicht der Wärme erfüllt ist oder nicht, kann nicht a priori geschlossen, sondern nur durch das Experiment entschieden werden. Diese entscheidet allerdings nicht in jedemdem Falle, so daß wir betonen können: Wenn ein Körper gleichzeitig mit zwei andern im Wärme-Gleichgewicht steht, so stehen die beiden letzteren selbstvergnügend auch unter sich im Wärme-Gleichgewicht.¹⁾

Oftmals wird unser Temperaturbegriff mißbraucht, wenn sich nicht diese Forderung immer erfüllt zeigt.

Das praktische Aufzeihen des Thermometers ist etwa die folgende. Eine Glasblase mit ausdehnender Kapillare ist mit Quecksilber gefüllt, das zum Teil in die Kapillare hinaustritt. Diesen Körper bringen wir zunächst in schmelzendes Eis und markiren die Stelle der Kapillare, bis es bei dem das Hg-Volumen steht. Diese Marke nennen wir den „Eispunkt“ des Thermometers. Ferner tauchen wir das Thermometer im atmosphärischen Druck in kochendes Wasser, verschiebt sich das Hg-Volumen vorwärts. Wir setzen dann eine zweite Marke, die der „Siedepunkt“ des Instruments heißt. Die Strecke zwischen Eispunkt und Siedepunkt teilen wir willkürlich in hundert gleichgroße Teile und setzen die Teilung in gleicher Weise nach oben und unten fort. Jeden Teilstrich entspricht dann eine bestimmte Temperatur des Thermometers beziehungsweise des mit dem in Wasser-Gleichgewicht befindlichen Körpers. Bezeichnen wir die Temperatur des Eispunktes durch 0° Grad R° , die des Siedepunktes durch 100° , so haben wir damit die hunderttheilige Skala eingezeichnet, die Celsius vorgeschlagen hat. Obenhalb und unterhalb der Fixpunkte wird die Teilung verhältnismäßig fortgesetzt; unterhalb der Temperatur des Fixpunktes werden die Temperaturgrade negativ gezählt.

Die so definierte Temperatur in Celsiusgraden ist insofern willkürlich, als wir als thermometrische Substanz Quecksilber gewählt haben. Würden wir statt dessen Alkohol genommen haben und im übrigen genau so verfahren sein, so hätten wir auch auf der Skala dieses Thermometers

¹⁾ Daß der obige Satz tatsächlich nur ein Behauptungsatz ist, zeigt sich wohl am besten durch einen Vergleich mit dem elektrischen Gleichgewicht. Man kann nicht schließen, wenn ein Körper A mit zwei Körpern B und C im elektrischen Gleichgewicht steht, daß dann auch B und C im elektrischen Gleichgewicht stehen müssen. Dies ist im allgemeinen auch wirklich nicht der Fall, sondern nur bei den sog. Leitern erster Klasse. Das Voltmeter (aus der Spannungsreihe) spricht eher gerade über die Eignung für Leiter erster Klasse aus. Das facto liegt aber vollkommen richtig, wenn man einen Leiter zweiter Klasse, einen Elektrolyten, mit in Betracht zieht, denn der Elektrolyt kann mit zwei Leitern erster Klasse, z. B. Cu und Zn, im elektrischen Gleichgewicht sein; die beiden Leiter erster Klasse sind dann aber untereinander nicht im Gleichgewicht, sondern es entsteht eine Bewegung der Elektrolyten, ein elektrischer Strom. Man sieht also, daß aus dem Begriff des Gleichgewichts der in Rede stehende Satz nicht gefolgert werden kann.

den Abstand des heißen Fixpunktes in hundert gleiche Teile zu teilen. Vergleicht man nun die Angaben des Quecksilber- und Alkoholthermometers miteinander, so müssen sie — ihrer Herstellung gemäß — an den Fixpunkten übereinstimmen. Aber sie werden im allgemeinen bei keiner dazwischenliegenden Stelle gleich sein. Dann wenn wir die Temperatur durch das Hg-Thermometer messen, so ist wegen der Teilung des Intervalls zwischen Fixpunkt und Stützpunkt in hundert ungleichgroße Teile die Volumenänderung des Hg pro Grad konstant, d. h. das Volumen des Hg ist eine lineare Funktion der Temperatur, wenn diese durch das Hg-Thermometer gemessen wird. Ebenso ist die Ausdehnung des Alkohols pro Grad konstant, wenn die Temperatur durch das Alkoholthermometer bestimmt wird. Wird aber die Ausdehnung des Hg mit dem Alkoholthermometer oder die des Alkohols mit dem Hg-Thermometer bestimmt, so liegt natürlich gar kein Grund vor anzunehmen, daß Alkohol sich gleichmäßig mit der „Hg-Temperatur“ ausdehnt und umgekehrt. Im allgemeinen werden also die Angaben der beiden Thermometer nur an den Fixpunkten übereinstimmen, im übrigen aber (wenn auch vielleicht, wie tatsächlich der Fall ist, wenig) differieren.

Hier zeigt sich besonders deutlich die Willkür und das Unbefriedigende, das unserer Temperaturdefinition anhaftet. Je nach der Wahl der thermometrischen Substanz erhalten wir eine verschiedene Temperaturskala, von denen keine vor der anderen grundsätzlich bevorzugt ist. Vorläufig müssen wir diesen Unbehagen mit in das Kral nehmen und nennen die so definierte Temperatur, was sie von der später einzuführenden ersten Temperaturdefinition zu unterscheiden, die der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie (Kap. III, Nr. 35) vermittelt, die „empirische Temperatur“. Wir denken uns im folgenden, auch wo es nicht besonders hervorgehoben ist, die empirische Temperatur stets durch eine und dieselbe Thermometersubstanz definiert, so daß nie ein Zweifel aufzutauchen kann, was unter Temperatur gemeint ist.

2. Wärmemenge; spezifische Wärme.

Obzwar Tatsachen legen uns außer der Einführung des Begriffes der Temperatur noch die Aufstellung eines weiteren Begriffes nahe. Wir knüpfen an folgende ganz konkrete Experimente an. Wir erhitzen der Reihe nach Stücke gleicher Masse (M) aus verschiedenen Material (Fe, Cu, Al, ...) in siedendem Wasserdampf auf 100°C . Jedes dieser Stücke bringen wir dann in ein Wasserbad, das von der Temperatur 20° : jedes Wasserbad enthält etwa 20 Gramm Wasser. Wir warten dann ab, bis Wärme Gleichgewicht zwischen dem jeweiligen Bad und dem hineingebrachten Körper besteht, was daran erkannt wird, daß die Länge des Hg-Fadens des gewöhnlichen Thermometers sich nicht mehr ändert. Man liest dann an diesen Thermometern die dem jeweiligen Badzustand ent-

sprechenden Temperaturen ab. Man findet, daß diese Endtemperaturen, auf die sich jeder Körper vermischt mit dem zugehörigen Wasserbade einstellt, nicht gleich sind, obwohl die Anfangstemperaturen der Körper und der Wasserbäder und die Massen der Körper und Wasserbäder in allen Fällen gleich waren. Die Endtemperatur hängt also unter sonst gleichen Umständen noch von dem Material der in das Bad geworfenen Stücke ab.

Die Erkenntnis, daß jeder Körper und das zugehörige Wasserbad sich auf eine gemeinsame Endtemperatur einstellen, die zwischen den Anfangstemperaturen liegt, legt uns die Auffassung nahe, daß in dem geschlossenen Experiment ein gewisses Quantum Wärme von dem heißeren Körper auf den kälteren übergeht, womit eine Temperaturerhöhung des heißeren und eine Temperaturerniedrigung des kälteren verbunden ist, bis bei Erreichung des Warmgleichgewichts der Wärmeübergang aufhört. Je mehr Wärme von dem einen Körper auf den andern übergeht, um so stärker wird die Temperaturerhöhung des wärmeren und die Temperaturerniedrigung des kälteren etc. Diese Auffassungweise läßt uns folgerichtig dazu, weiter zu behaupten, daß im obigen Experimente die im Wasser geworfenen Stücke verschiedene Mengen von Wärme an die Wasserbäder abgeben, da deren Temperaturerhöhungen verschieden sind. Ersetzen wir die Wasserbäder hierher eine durch Alkoholbäder (oder durch irgendeine andere Substanz) und wiederholen wir jetzt das Experiment unter im übrigen gleichen Bedingungen, so beobachten wir wieder eine Verschiedenheit der schließlichen Temperaturerhöhungen der Bäder, und ferner sind auch die Temperaturänderungen, die durch einen und denselben Körper in verschiedenen Bädern erzeugt werden, verschieden.

Der hier eingeführte Begriff der „Wärmemenge“ wird erst dann ein wissenschaftlich brauchbarer, wenn die Wärmemenge eine wohl meßbare Größe ist. Nun schließen wir, unter jactura, daß die auf einen Körper übergetragene Wärmemenge um so größer ist, je größer die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung ist; wir werden daher die auf einen Körper übergehende (oder von ihm abgehende) Wärmemenge Q proportional der Temperaturdifferenz zwischen Anfang und Ende dieses Wärmeübergangs setzen. Aber da wir im letzten Experimente sahen, daß die Temperaturerhöhung auch vom Material abhängt, insofern verschiedene Bäder unter gleichen Umständen verschiedene Temperaturerhöhungen annehmen, so muß der Proportionalitätsfaktor jedenfalls vom Material abhängen. Endlich hängt die Endtemperatur auch noch ab von der Masse des Bades, indem ein Versuch uns zeigt, daß eine doppelte oder dreifache Masse des Wasserbades die unter gleichen Bedingungen erzeugte Temperaturerhöhung auf die Hälfte oder ein Drittel reduziert. Daraus folgt also, daß der erwähnte Proportionalitätsfaktor auch der Masse des Bades

proportional sein muß. Allen Ergebnissen des Experimentes werden wir gerecht, indem wir die Wärmemenge Q , die eine Substanz von der Masse m aufnimmt (oder abgibt), wenn ihre Temperatur θ sich um $d\theta$ ändert, gleichsetzen:

$$(1) \quad Q = c m d\theta,$$

wo c der erwähnte Materialkoeffizient ist, der die „spezifische Wärme“ der Substanz genannt wird.

Nach (1) ist die Einheit der Wärmemenge diejenige, die eine Substanz von der Masse eines Gramm und von der spezifischen Wärme $c=1$ bei einer Temperaturerhöhung um 1°C aufnimmt; die Größe dieser Einheit steht noch in unserem Belieben insofern, als wir vollkommen eine Substanz herausgreifen können, deren spezifische Wärme wir gleich 1 setzen. Dann ist gibt offenbar keine Methode, c zu bestimmen, solange wir nicht eine von Gleichung (1) unabhängige Definition von Q besitzen, und umgekehrt keine Methode, um Q zu messen, solange wir nicht c kennen. Als Normalsubstanz, deren spezifische Wärme gleich 1 gesetzt wird, hat man Wasser gewählt. Dabei ist jedoch noch ein charakteristischer Punkt notwendig, weil die spezifische Wärme im allgemeinen von der Temperatur abhängen kann und tatsächlich abhängt.¹⁾ Man wählt also Wasser von einer Ausgangstemperatur von $14,5^\circ\text{C}$. Die Einheit der Wärmemenge ist also diejenige, die 1 g Wasser von der Temperatur $14,5^\circ\text{C}$ auf $15,5^\circ\text{C}$ erhitzt; sie heißt eine „Kalorie“.

Statt dessen nennt man auch oft Kalorie diejenige Wärmemenge, die 1 g Wasser von θ° auf 1° erwärmt; diese „Nullpunktkalorie“ ist um etwa $8\frac{1}{10}\%$ kleiner als die „Zimmertemperaturkalorie“; wir benutzen die erstere Definition, weil diese Kalorie sich experimentell genauer herstellen läßt als die Nullpunktkalorie. Endlich stellt man unter dem Namen „große Kalorie“ den zehnfachen „kleinen“ die Wärmemengen gegenüber, die die integrirte Temperaturerhöhung von 1000 g Wasser hervorbringen. Bevor wir zu einer Messung der spezifischen Wärme gehen können, müssen wir uns über die Dimension dieser klar werden. Diese ist durch die Definitionsgleichung festgelegt, also durch Gleichung (1). Wählen wir in (1) die Masse m und die Temperaturdifferenz $d\theta=1$, so wird $c=Q$, d. h. die spezifische Wärme ist diejenige Wärmemenge, die man einem Körper von der Masse 1 g zuführen muß, um seine Temperatur um 1° zu erhöhen. Die spezifische Wärme ist also von der Dimension:

$$[c] = \frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Masse} \cdot \text{Grad}}.$$

¹⁾ Daher wird, wenn $d\theta$ ein willkürliches Temperaturintervall ist, durch Gl. (1) nicht die wahre, sondern nur eine mittlere spezifische Wärme definiert; die wahre spezifische Wärme ist also zu bestimmen noch der Gleichung:

$$(1a) \quad c = \frac{1}{m} \left[\frac{Q}{d\theta} \right].$$

Wir können — vorläufig wenigstens — weder Wärmemengen noch Temperaturen durch die absoluten Einheiten der Masse, der Länge und der Zeit ausdrücken. Wir sind vielmehr geneigt, sowohl die Einheit der Wärmemenge, d. h. die Kalorie, als auch die Einheit der Temperatur, d. h. den Celsiusgrad, als neue Einheiten zu bezeichnen. Demgemäß drückt sich die spezifische Wärme aus durch die Einheiten:

$$(11) \quad [c] = \frac{[\text{cal}]}{[g^{\circ} \text{C}]}.$$

Zunächst ist im Prinzip leicht möglich, die spezifischen Wärmen der festen Stoffe zu bestimmen. Man schließt den zu untersuchenden Körper, der die Masse M , die spezifische Wärme c habe, mit der Temperatur θ_1 und bringt ihn dann in ein Wasserbad von $14,3^{\circ}\text{C}$, dessen Masse m so bestimmt wird (was durch Vorversuche zu erzielen ist), daß die Temperaturerhöhung innerhalb des Intervalls von $14,3$ bis $15,3^{\circ}\text{C}$ sich hält. Die gemeinsame Endtemperatur sei θ_2 . (Sind übrigens die Messungen nur auf etwa 1%, genau, so sind Anfangstemperatur und Ausdehnung des Temperaturintervalls gleichgültig.) Der zu untersuchende Körper hat dann die Wärmemenge abgegeben:

$$(12) \quad M \cdot c (\theta_1 - \theta_2);$$

das Wasser hat aufgenommen die Wärmemenge:

$$(13) \quad m \cdot 1 \cdot (\theta_2 - 14,3);$$

also muß die Gleichung bestehen:

$$(14) \quad M \cdot c (\theta_1 - \theta_2) = m (\theta_2 - 14,3),$$

woraus sich c ergibt. Diese Methode heißt die „Mischungsmethode“. Dabei ist natürlich vorausgesetzt (wie bei den meisten physikalischen Versuchsarten), daß keine Wärme nach außen abgegeben wird, und daß keine anderen Substanzen bei dem Vorgange beteiligt sind als die genannten. Das ist freilich experimentell nicht streng zu bewerkstelligen; es müssen also Resultat daher Korrekturen angebracht werden, und die wir hier nicht eingehen, da es uns hier nur um das Grundsätzliche geht.

Die spezifische Wärme von Flüssigkeiten bestimmt man am einfachsten folgendermaßen: Man führt eine bestimmte Wärmemenge einmal einer gegebenen Menge m Wassers zu, ein zweites Mal einer Menge M der zu untersuchenden Flüssigkeit. Ist dann die beim Wasser eintretende Temperaturerhöhung $d\theta_1$, bei der Flüssigkeit $d\theta_2$, so haben wir, wenn c wieder die spezifische Wärme der Substanz bedeutet, die Gleichung:

$$(15) \quad M \cdot c \cdot d\theta_2 = m \cdot d\theta_1,$$

womit c bestimmt ist.

Einer besonderen Untersuchung bedürfen die Gase, wobei es sich zeigt, daß wir bei der Definition der spezifischen Wärme der festen und flüssigen Körper eine stillschweigende Voraussetzung gemacht haben. Wir setzen nämlich, ebenso wie wir die Möglichkeit offen lassen, daß ϵ von der Temperatur abhängt, im allgemeinen annehmen, daß ϵ von dem übrigen Zustande des Körpers abhängt, d. h. von den übrigen Koordinaten (im allgemeinen Sinne des Wortes), die den Zustand des Körpers definieren. Wir haben im Vorhergehenden stillschweigend vorausgesetzt, daß bei den festen und flüssigen Körpern die Abhängigkeit der spezifischen Wärme ϵ von den Zustandsvariablen fast Äquivalenz von 0) zu vernachlässigen sei, was nach Aussage des Experimentes in der Tat näher zutrifft. Bei Gasen ist dies nicht der Fall. Je nachdem man zum Beispiel eine gewisse Menge Gas bei konstantem Volumen oder konstantem Druck erwärmt, erhält man verschiedene spezifische Wärmen, die durch einen entsprechend kinstanzenspezifischen Index zu unterscheiden sind, z. B.:

$$\begin{array}{ll} c_v \text{ ist spezifische Wärme bei konstantem Volumen,} \\ c_p \text{ " " " " " " " " Druck.} \end{array}$$

Außer diesen beiden spezifischen Wärmen sind noch beliebig viele andere spezifische Wärmen zu unterscheiden, je nach der Art und Weise, wie die Wärmezufuhr vorgenommen wird. Insoweit näher einzugehen, ist in der Thermodynamik der Fluide. c_v , die spezifische Wärme bei konstantem Druck, wird auf ähnliche Weise bestimmt (auch der Mischungsbeziehung), wie bei festen und flüssigen Körpern, während dies bei c_p unzulässig ist. Man stellt zunächst zu diesem Zwecke das Gas in einem Behälter einschließen, um das Volumen konstant zu halten, und bei der Wärmezufuhr muß dieser mitbewegt werden. Da nun die Masse des festen Gefäßes viel größer ist als die des Gases, so wurde die Hauptmenge der zugeführten Wärme zur Erwärmung des Gefäßes und nicht des Gases benutzt, wodurch so große Fehlerspulen entstehen, daß die Messung fast unmöglich wird. Man kann aber das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v}$ bestimmen, und zwar z. B. durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Gas, die nach Band I¹⁾, pag. 781, Gl. (78) den Wert hat:

$$c_s = \sqrt{\frac{p}{\rho} \left(\frac{c_p}{c_v} \right)},$$

wo p der Druck und ρ die Dichte des Gases ist. Aus $\left(\frac{c_p}{c_v} \right)$ und c_v folgt dann sofort auch c_p .

Die folgende Tabelle möge einen Überblick über die Größe der spezifischen Wärmen einiger Gase bei gewöhnlichen Temperaturen geben. Bei sehr tiefen Temperaturen werden die spezifischen Wärmen

¹⁾ Derselbe Index beschreibt auch auf der dritten Auflage des I. Bandes.

fester und flüssiger Stoffe als außerordentlich klein; darauf werden wir später zurückzukommen haben.

Tabelle.

Stoff	α in $\frac{\text{cal}}{\text{gr} \cdot \text{grad}}$	Stoff	α in $\frac{\text{cal}}{\text{gr} \cdot \text{grad}}$	Stoff (flüssig)	α	$\frac{c_p}{c_v}$
Al	0,25	Kohlensäure	0,180	Leb	1,0008	1,4072
Fe	0,098	Wasser	0,0017	O ₂	0,9179	1,398
Zn	0,090	Quecksilber	0,180	N ₂	0,9438	1,41
Ag	0,072	Äther	0,118	H ₂	1,0000	1,405
Ca	0,065	Alkohol	0,106	Hg-Schmelz	0,9148	1,397
Cu	0,061	Eis	0,10	He	1,0004	1,667
St	0,054	Kronglas	0,170			
Fl	0,044	Flintglas	0,115			
Sn	0,036	Wg	0,095			
Zn	0,027					

Erstes Kapitel.

Theorie der Wärmeleitung.

§. Der Begriff der Wärmeleitung und des Wärmestromes.

In den vorhergehenden Kapiteln haben wir uns wiederholt auf die Erfahrungstatsachen berufen, daß — wie wir uns sagen können — zwei verschieden temperierte Körper bei Berührung in einem Wärmeaustausch treten, der so lange andauert, bis sich beide Körper auf denselben Temperatur befinden. Der eine Körper nimmt dabei die Wärme auf, die der andere abgibt. Schaltet man, statt der beiden Körper direkt zur Berührung zu bringen, einen beliebigen anderen materiellen Körper zwischen ein, so daß dieser mit den beiden verschieden temperierten Substanzen in Kontakt ist, so erfolgt der Wärmeaustausch gleichfalls, und zwar unter Vermittlung des dazwischen geschalteten Körpers, in dem dann Temperaturdifferenzen auftreten. Der Vorgang kennen wir dann zu Hause, wenn wir drei Körper auf denselben Temperatur ausgelegt weil. In diesem Falle wird die Wärme von dem höher temperierten durch die Vermittlungsstation des niedriger temperierten „geleitet“, und man nennt daher die Art des hier vorliegenden Temperaturausgleiches durch Vermittlung materieller Körper „Wärmeleitung“. Die spezielle Art des Processes, z. B. der zeitliche Verlauf der Temperaturänderung an jeder Stelle, in Abhängigkeit von den Materialkonstanten und unter gegebenen äußeren Bedingungen bildet den Inhalt der von Fourier begründeten Theorie der Wärmeleitung.

Es ist gleich hier bemerkt, daß es noch andere Arten des Temperaturausgleiches gibt, die als „Wärmeabstrahlung“ und „Wärmekonvektion“ bezeichnet werden. Erstere kann sehr hergestellt werden, wenn man zwei verschieden temperierte Stoffe getrennt voneinander in ein Vakuum bringt; dann erfolgt, obwohl keine Materie die Vermittlung übernehmen kann, dennoch der Temperaturausgleich. Wie wir später sehen werden, gehen Wissen von den erhiteten Körpern aus, die sich durch das Vakuum fortpflanzen. Diese Behandlung gehört teils in die Optik, teils in die Thermodynamik, wir kommen an geeigneter Stelle darauf zurück. Wir müssen hier nur schon Erwähnung tun, da die Strahlung sich als ganz besonderes Bild und daher stets mit berücksichtigt werden muß.

Unter Konvektion endlich versteht man die Fortführung der Wärme gleichzeitig mit dem materiellen Träger derselben. Bezeichnet sich ein

hochtemperaturer Körper z. B. in Luft, so erwärmt er zunächst die anliegende Schicht der Luft; diese wird dadurch spezifisch leichter als die umgebende Luft, erhört daher einen Auftrieb und wird an andere Stellen des Raumes fortgeführt, wobei ihre Stelle von kalter Luft wieder eingenommen wird. So entsteht ein warmer Körper durch die Fortbewegung der Luft gleichfalls Warmverhalte, die niemals ganz ausgeglichen werden können. Freilich bedürfen wir an dieser Stelle keinen genaueren Hingehens auf das Detail der Wärmestrahlung und der Konvektion, da wir uns nur hienach damit zu beschäftigen haben, ob sie das reine Theorem der Leitung überlagern. Wir tragen dieser Störung durch einen entsprechenden Ansatz Rechnung, was für unsere vorläufigen Zwecke genügt.

Die Wärme verhält sich bei allen Leitungsprozessen — was ja schon durch die einfachen im Vorhergehenden besprochenen Versuche nahegelegt wird —, als ob sie eine unzerstörbare Flüssigkeit wäre, die vom wärmeren Körper zum kälteren fließt, sich dabei nur anders vertheilend, aber ihre Gesamtmenge nicht ändernd. Diese Auffassung reicht hinreichend hin, um alle Erscheinungen der Wärme zu erklären; im übrigen werden wir bald (im zweiten Kapitel) Fälle kennen lernen, in denen Wärme erzeugt oder verzehrt wird. Für die Theorie der Leitung aber reicht diese Hypothese hin und ermöglicht die einfachste Darstellungsform, so daß auch wir sie vollständig machen wollen. In dieser Auffassung ist also Wärmeleitung nichts anderes als Strömung einer Flüssigkeit, und wir werden daher zutreffend an manche Begriffe aus der Hydrodynamik anknüpfen haben.

Wir denken uns nun einen beliebigen Körper, der von Wärme durchströmt wird. Die Strömung einer Flüssigkeit an einer bestimmten Stelle im offenen vollkommenen bestimmt, wenn unsere die Richtung des Stromes und zweitens die Menge der Flüssigkeit gegeben ist, die durch einen zur Richtung senkrechten Querschnitt an der betrachteten Stelle strömt. Die Wärmeströmung hat also — wie jede Strömung — die Eigenschaften eines Vektors. Wir wollen nun den folgenden Vektor definiren, den wir \mathbf{j} nennen: Sein absoluter Betrag $|\mathbf{j}|$ ist gleich der Wärmemenge, die pro Sekunde durch die senkrecht zur Richtung des Wärmestromes stehende Querschnittsfläche hindurchströmt, und seine Richtung ist mit der des Wärmestromes identisch. Diesen Vektor \mathbf{j} nennen wir die „Wärmeströmung“ oder die „Strömungsdichte der Wärme“. Die Komponente j_x der Wärmeströmung nach einer beliebigen Richtung x ist also nach den Regeln der Vektorrechnung:

$$(1) \quad j_x = j \cos(\mathbf{j}, x),$$

woraus sich weiter ergibt, wenn wir x der Reihe nach mit der Richtung der x, y, z -Achse numerischsetzen lassen:

$$(2) \quad \begin{cases} j_x = j \cos(\mathbf{j}, x), \\ j_y = j \cos(\mathbf{j}, y), \\ j_z = j \cos(\mathbf{j}, z). \end{cases}$$

Die linken Seiten dieser Gleichungen stellen dabei offenbar die kartesischen Komponenten der Wärmestromung dar. Durch Erweiterung dieser Gleichungen (8) mit $\cos(\vec{j}, \vec{a})$, $\cos(\vec{j}, \vec{y})$, $\cos(\vec{j}, \vec{z})$ und Addition folgt sofort:

$$(9) \quad \vec{j} = |\vec{j}| \cdot \cos(\vec{j}, \vec{a}) + \vec{j}_y \cos(\vec{j}, \vec{y}) + \vec{j}_z \cos(\vec{j}, \vec{z}).$$

Die Gleichungen (8) und (9) zeigen, wie ein beliebig gerichteter Wärmestrom in seine kartesischen Komponenten zerlegt und aus ihnen zusammengesetzt wird.

Wir denken uns jetzt durch einen durchströmten Körper einen beliebigen Querschnitt f gelegt (Fig. 1) und fragen nach der Wärmemenge, die pro Sekunde durch ihn hindurchströmt.



Fig. 1.

Zu diesem Zweck zerlegen wir f in unendlich kleine Elemente $d\vec{f}$ und konstruieren zu jedem dieser Elemente $d\vec{f}$ den zugehörigen Vektor \vec{j} und die Normale \vec{n} . Die Stromung \vec{j} zerlegen wir nun in zwei Komponenten, eine parallel \vec{n} , die also j_n genannt wird, die senkrecht auf \vec{n} , also tangential zu $d\vec{f}$, die j_t genannt werde. Durch diese beiden Stromungen j_n und j_t ist die wirklich vorhandene vollständige Stromung j voll parallel dem Flächenelement $d\vec{f}$, führt keine Wärme durch $d\vec{f}$ hindurch; es kommt also nur Berechnung der pro Sekunde durch $d\vec{f}$ hindurchströmenden Wärmemenge nur j_n in Betracht. Diese ergibt sich sofort zu $j_n d\vec{f}$, und wenn wir diese Beiträge über die ganze Querschnittsfläche f summieren, so erhalten wir ebenso für die gesamte, durch f strömende Wärmemenge pro Sekunde den Wert:

$$(10) \quad Q = \sum j_n d\vec{f} = \int j_n d\vec{f}.$$

Ist die Fläche f geschlossen, in welchem Falle wir sie durch S bezeichnen wollen, und bedeutet \vec{n} die innere Normale derselben, so stellt

$$(10a) \quad Q = \int j_n dS$$

die gesamte, durch die geschlossene Fläche S pro Sekunde einströmende Wärmemenge dar.

Der Ausdruck $\int \vec{H}_n dS$, der mit einem beliebigen Vektor \vec{H} nach Analogie der letzten Gleichung gebildet ist, wird in der Vektorenanalyse

als das „Fluß“ des Vektors \mathbf{H} durch die Fläche S bezeichnet; der Grund für diese Bezeichnungsweise ist nicht erkennbar.

Die Wärmemengen, die nicht in der Zeiteinheit, sondern im Zeitelement dt einströmen, erhält man aus Gl. (10) oder (10a) durch einfache Multiplikation mit dem Zeitelement dt und daraus die in einer beliebigen Zeit abströmenden Mengen durch eine Integration nach der Zeit, was einer weitern Erklärung bedarf.

4. Zusammenhang zwischen Wärmestrom und Temperatur.

Wir wollen uns nun eine geschlossene Fläche S denken, durch die nach (10a) in der Zeit dt die Wärmemenge $Q dt = dt \int_L dS$ einströmt; diese ist — wenn wir natürlich von allen sekundären, z. B. chemischen Prozessen, die dadurch eingeleitet werden könnten, absehen — zur Folge, daß der von der Fläche S umschlossene Raum τ sich erwärmt. Es ist natürlich nicht annehmbar — da der Wärmestrom ganz beliebig sein kann — daß die im Raum τ eintretende Temperaturerhöhung gleichmäßig sein wird, wir werden daher den Raum τ in unendlich kleine Elemente $d\tau = dx dy dz$ teilen, die die Masse dm haben, und wollen die in einem solchen Volumenelemente erzeugte Temperaturerhöhung $d\theta$ nennen. Dazu ist an diesem Volumenelement, wenn seine spezifische Wärme mit c bezeichnet wird, eine Zufuhr von Wärme notwendig, die den Betrag $c d\theta dm$ hat; wenn wir die Dichte ρ einführen, so daß die Masse $dm = \rho d\tau$ gesetzt werden kann, so ergibt sich für die einem Volumenelement $d\tau$ zugeführte Wärmemenge $c \rho d\tau d\theta$, und die gesamte Wärmemenge, die dem Raum τ zuströmt, ergibt sich durch Integration über τ zu: $\int_{\tau} c \rho d\theta d\tau$, wobei im allgemeinen c und ρ als Funktionen des Ortes anzunehmen sein werden. Für diese nämliche Wärmemenge haben wir oben bereits einen andern Ausdruck aufgestellt und durch Gleichsetzung beider und Division mit dt folgt die Beziehung:

$$(11) \quad \int_L dS = \int_{\tau} c \rho \frac{d\theta}{dt} d\tau.$$

Dabei haben wir den Differentialquotienten $\frac{d\theta}{dt}$ mit partiellen Differentialen geschrieben, da θ , wie schon oben bemerkt, im allgemeinen von Punkt zu Punkt veränderlich wird, hier aber nur die zeitliche Änderung an einer bestimmten Stelle, d. h. bei konstanten x, y, z gemeint ist.

In dieser Gleichung steht links ein Oberflächen-, rechts ein Raumintegral, und es liegt nahe, vermittle einer Integralsubstitution, nämlich des Gauss'schen Satzes, das links stehende Oberflächenintegral ebenfalls in ein Raumintegral überzuführen. Da nach dem Gauss'schen Satze (Bd. I, pag. 337) für einen beliebigen Vektor \mathbf{H} bei nach innen gerichteter Normale die Transformation gilt:

$$(12) \quad - \int_L \mathbf{H}_n dS = \int_{\tau} \text{div } \mathbf{H} d\tau,$$

es folgt durch Anwendung dieses Satzes auf den Vektor \mathbf{j} in Gl. (17) die Beziehung:

$$-\int \operatorname{div} \mathbf{j} \, d\tau = \int c \varepsilon \frac{\partial \theta}{\partial t} \, d\tau,$$

oder:

$$(18) \quad \int \left(\operatorname{div} \mathbf{j} + c \varepsilon \frac{\partial \theta}{\partial t} \right) d\tau = 0.$$

Diese Gleichung muß für einen beliebigen Raum τ gelten, mag derselbe so groß oder so klein sein, wie er will. Daher kann das Integral nur so zu Null werden, daß der Integrand verschwindet. Denn wären im Inneren τ Stellen vorhanden, an denen der Integrand größer als Null ist, und keine solche, an denen er kleiner als Null ist, so daß das Integral durch Kongruenzen der positiven Beiträge durch die negativen verschwindet, so könnte man das Integral überhaupt auf die anderen Stellen allein schieben, und dann wäre Gleichung (18), die doch allgemein gelten soll, unmöglich. Daraus müßte vielmehr die rechte Seite positiv sein. Also muß stets der Integrand sich annullieren, nämlich stets zwischen \mathbf{j} und θ die Beziehung bestehen:

$$(14) \quad \operatorname{div} \mathbf{j} = -c \varepsilon \frac{\partial \theta}{\partial t}.$$

die wir außerdem noch in kartesischen Koordinaten umsetzen wollen:

$$(15) \quad \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = -c \varepsilon \frac{\partial \theta}{\partial t}.$$

Diese Gleichung spricht lediglich aus, daß die gesamte in die Volumen τ hineinstreifende Wärmeströmung deren Temperatur nach Maßgabe der spezifischen Wärme und der Dichte erhöht.

Natürlich hätte man diese Gleichung durch spezielle Betrachtungen direkt ableiten können, ohne den Gaußschen Satz zu benutzen. Da dabei der physikalische Sinn vielleicht klarer hervortritt, so möge diese zweite Ableitung nachmals mitgeteilt werden; das Prinzip derselben ist bereits im vorigen Bande mehrfach (z. B. auf pag. 498) benutzt worden. Diese Ableitung hat daher den Nachteil, auf ein bestimmtes, z. B. kartesisches, Koordinatensystem zugeschnitten zu sein, während (14) für alle Koordinatensysteme paßt.

Wir betrachten ein Parallelepiped mit den Kantenlängen dx , dy , dz ; die Kanten sind dem Koordinatenachsen parallel. Wir wollen die Wärmemenge berechnen, die pro Zeitelement dt darin abströmt. Wir betrachten zunächst etwa die zwei Flächen von der Größe $dy \, dz$, die in Fig. 2 mit den Bezeichnungen (1) und (2) versehen sind; auf beiden errichten wir die nach innen gehende Normale. Diese Rikt bei der Fläche (1) stimmen mit der positiven x -Richtung, bei (2) ist die dieser entgegengerichtet. Die Seite A des Parallelepipeds habe die Koordinaten (x, y, z) , so daß die Fläche (1) in der Ebene $x = \text{konst.}$, die Fläche (2) dagegen in der Ebene $x + dx = \text{konst.}$ liegt. Wir haben jetzt nach (15) die Normalenkomponente von \mathbf{j} in Bezug auf die Flächen (1) und (2) zu bilden,

das ist im ersten Falle $[\rho]$, im zweiten $[\rho] = -[\rho]$. Es strömt also in der Zeiteinheit durch die Fläche (1) die Menge:

$$(16a) \quad ([\rho]_0) dy dz,$$

durch (2) dagegen:

$$(16b) \quad ([\rho]_{x+dx}) dy dz = -([\rho]_0) dy dz.$$

Dabei ist in (16a) der Index x , in (16b) der Index $x + dx$ angefügt, um darauf hinzuweisen, daß der Wert $[\rho]$ in (16a) in der Ebene $x = \text{konst.}$



Fig. 1.

in (16b) dagegen in der Ebene $x + dx = \text{konst.}$ zu bilden ist. Berücksichtigt man nun $([\rho]_{x+dx})$ nach dem Taylorschen Satze, wobei hinter dem letzten Gliede abgebrochen wird, so folgt:

$$([\rho]_{x+dx}) = ([\rho]_0) + \left(\frac{d[\rho]}{dx}\right)_0 dx;$$

setzt man dies in (16b) ein und addiert zu (16a), so folgt als Wärmemenge $Q dt$, die in der Zeit dt durch die Flächen (1) und (2) hindringt, der Wert:

$$(17a) \quad Q dt = -\frac{\partial \rho}{\partial x} dx dy dz.$$

Analog folgt die Wärmemenge in der Zeit dt durch die Flächen (3) und (4):

$$(17b) \quad Q dt = -\frac{\partial \rho}{\partial y} dx dy dz,$$

durch die beiden Flächen (5) und (6):

$$(17c) \quad Q dt = -\frac{\partial \rho}{\partial z} dx dy dz.$$

und durch Addition der drei Gl. (17) folgt die ganze während dt in das Parallelepiped einströmende Wärme:

$$(18) \quad Q dt = - \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) dx dy dz.$$

Diese Wärmemenge erzeugt im Volumen dx die Temperaturerhöhung $d\theta$, so daß mittelmäßig spezifischer Wärme c und Dichte ρ die nämliche Wärmemenge (18) auch durch

$$(19) \quad \rho c dx dy dz$$

ausgedrückt werden kann, durch deren Gleichsetzung sich schließlich wieder die Gl. (18) ergibt:

$$(20) \quad - \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) = c \rho \frac{d\theta}{dt}.$$

Will man nach der letzteren Methode die integrirte Gleichung z. B. für räumliche Polarkoordinaten (r, φ, θ) ableiten, so muß man statt des Parallelepipeds ein geeignetes kugelförmiges Volumenelement benutzen.

4. Beziehung zwischen den Komponenten des Wärmestromes und den Komponenten des Temperaturgradienten.

Mit der Gl. (18) können wir so lange nicht anfangen, als wir nicht noch eine zweite Gleichung hinzufügen können, die gemeinschaftlich mit (18) erlaubt, durch Eliminieren der Größen $\left[\frac{\partial \theta}{\partial x}, \frac{\partial \theta}{\partial y}, \frac{\partial \theta}{\partial z} \right]$ die Differentialgleichung für θ allein abzuleiten. Eine solche Gleichung läßt sich φ der Tat finden: denn wir haben auch sehr ausdrucksgelauter, daß ein Wärmestrom nur dann existiert, wenn Temperaturdifferenzen vorhanden sind. Man kann also schon von vornherein vermuten, daß eine Beziehung zwischen den Komponenten $\left[\frac{\partial \theta}{\partial x}, \frac{\partial \theta}{\partial y}, \frac{\partial \theta}{\partial z} \right]$ des Wärmestromes und den Größen $\frac{\partial \theta}{\partial x}, \frac{\partial \theta}{\partial y}, \frac{\partial \theta}{\partial z}$, die die nämlichen Temperaturänderungen charakterisieren, und eventuell noch höheren Ableitungen, z. B. $\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 \theta}{\partial x \partial y}$ usw., bestehen wird.

Von vorn herein jedenfalls folgendes sagen: Berechnen wir die Temperatur in einem Punkte (x_0, y_0, z_0) mit θ_0 , und fassen jetzt benachbarte Punkte (x, y, z) ins Auge, so können wir die dort herrschende Temperatur θ in eine Taylorsche Reihe entwickeln:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} \theta &= \theta_0 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_0 (x - x_0) + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_0 (y - y_0) \\ &\quad + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_0 (z - z_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right)_0 (x - x_0)^2 + \dots \end{aligned} \right.$$

und wenn wir den betrachteten Bereich, d. h. die absoluten Beträge $|x - x_0|, |y - y_0|, |z - z_0|$ sehr klein wählen, so daß wir hier die höheren Glieder abbrechen können, so ist das Resultat von Gl. (21) in den Worten ausgedrückt, daß der Wärmestrom in der Umgebung

von Punkten (x, y, z) ausdrückbar ist durch die thermischen Größen $\vartheta, \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_y, \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_z, \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right)_x$, die sich sämtlich auf den Punkt (x, y, z) beziehen. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß auch die Größen l_x, l_y, l_z in einem beliebigen Punkte (x, y, z) nur von diesen Größen $\vartheta, \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ abhängen, nicht aber von den höheren Ableitungen. Wir können also, indem wir unter F_1, F_2, F_3 gewisse Funktionen verstehen, schreiben:

$$(31) \quad \begin{cases} l_x = F_1 \left(\vartheta, \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right), \\ l_y = F_2 \left(\vartheta, \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right), \\ l_z = F_3 \left(\vartheta, \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right). \end{cases}$$

Diese Funktionen wollen wir nach ihren Argumenten entwickeln, wobei wir wieder hinter den letzten Gliedern abbrechen, und erhalten dann, wenn die A, B und l_{xx} gewisse Koeffizienten bedeuten:

$$\begin{aligned} l_x &= F_1 = A_x + B_x \vartheta - l_{xx} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - l_{xy} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} - l_{xz} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \\ l_y &= F_2 = A_y + B_y \vartheta - l_{xy} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - l_{yy} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} - l_{yz} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \\ l_z &= F_3 = A_z + B_z \vartheta - l_{xz} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - l_{yz} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} - l_{zz} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \end{aligned}$$

und da, wenn keine ständigen Temperaturdifferenzen vorhanden sind, d. h. wenn $\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = 0$ sind, nach Aussage der Erfahrung auch kein Wärmestrom vorhanden ist, so müssen die ständigen Koeffizienten A, B gleich Null sein. Wir erhalten also den Ansatz:

$$(32) \quad \begin{cases} l_x = -l_{xx} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - l_{xy} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} - l_{xz} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \\ l_y = -l_{xy} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - l_{yy} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} - l_{yz} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \\ l_z = -l_{xz} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - l_{yz} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} - l_{zz} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}. \end{cases}$$

Das Vorgehen ist dabei so gewählt, daß die Koeffizienten l_{xx} , die als die „Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit“ bezeichnet werden, positiv ausfallen, was praktisch begründet, aber auch in keiner Weise von Bedeutung ist.

Besonders hervorzuheben ist, daß das Abbrechen mit den letzten Gliedern in (32) eine Hypothese ist, deren Berechtigung sich nur durch die Übereinstimmung des thermischen Kopenhagener mit der Erfahrung nachweisen läßt. Da dies innerhalb weiterer Grenzen der Fall ist, wollen wir die Gleichungen (32) als hinreichend genauen Ausdruck der tatsächlichen Verhältnisse annehmen.

Gl. (24) bezieht sich auf den allgemeinen Körper, der isotrope Spannungsverhältnisse aufzuweisen hat. Betrachten wir dagegen einen Körper mit Symmetrie, so werden erhebliche Vereinfachungen eintreten, indem einzelne der Koeffizienten ℓ_i verschwinden oder einander gleich werden. Es liegt hier ein ganz analoges Problem vor, wie beim Hookeschen Gesetz in der Elastizitätstheorie (Bd. I, pag. 334 ff.), wo wir durch allgemeine Betrachtungen den Ansatz des elastischen Potentials für den allgemeinen Körper ohne Symmetrie erhielten, der dann entsprechend dem höheren Grade der Symmetrie immer weiter vereinfacht wurde (Bd. I, pag. 335 ff.). Obwohl wir uns an allgemeinen nicht mit der Beobachtung an Kristallen behelfen werden, wollen wir uns doch noch einige Ausdrücke mit dem allgemeinen Ansatz (24) beschaffen.

Es sei zu bemerken, daß die Größen $\frac{\partial \theta}{\partial x}$, $\frac{\partial \theta}{\partial y}$, $\frac{\partial \theta}{\partial z}$ die Komponenten eines Vektors sind, dessen Betrag gleich $\sqrt{\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)^2}$ ist und dessen Richtung Gejänge des stärksten Anstieges des Temperatur ist. Wenn wir beschriebenen Vektor nennen wir früher (Bd. I, pag. 451) den „Gradienten“ des betreffenden Skalars; es sind also $\frac{\partial \theta}{\partial x}$, $\frac{\partial \theta}{\partial y}$, $\frac{\partial \theta}{\partial z}$ die Komponenten des Vektors „grad θ “ („Temperaturgradient“). In dieser Schreibweise lautet die Gl. (24):

$$(25) \quad \begin{cases} -\ell_1 = \ell_{11} \text{ grad}_x \theta + \ell_{12} \text{ grad}_y \theta + \ell_{13} \text{ grad}_z \theta, \\ -\ell_2 = \ell_{21} \text{ grad}_x \theta + \ell_{22} \text{ grad}_y \theta + \ell_{23} \text{ grad}_z \theta, \\ -\ell_3 = \ell_{31} \text{ grad}_x \theta + \ell_{32} \text{ grad}_y \theta + \ell_{33} \text{ grad}_z \theta. \end{cases}$$

und man sieht, daß die Komponenten des Vektors $-\ell$ dargestellt sind als lineare homogene Funktionen der Vektorkomponenten von „grad θ “. Eine solche funktionale Verknüpfung zweier Vektoren haben wir schon früher mehrfach kennen gelernt: bei der Theorie der Tragflächmomente (Bd. I, pag. 394), bei der Theorie der elastischen Dehnungen (pag. 493), bei der Theorie der elastischen Spannungen (pag. 522). Wir können in der dort eingeführten Ausdrucksweise sagen: „Die Wärmestromung $[\ell]$ ist in (25) oder (26) dargestellt als lineare homogene Vektorfunktion des Temperaturgradienten.“

Was nun die Koeffizienten der Wärmefähigkeit selbst angeht, so liegt theoretisch kein Grund vor, anzunehmen, daß $\ell_{12} = \ell_{21}$ sei, mit andern Worten, daß die lineare Vektorfunktion symmetrisch sei, wie es zum Beispiel bei den Tragflächmomenten der Fall ist. Aber die Beobachtungen haben bisher ergeben¹⁾, daß mit Sicherheit kein Kristall bekannt ist, für den $\ell_{12} \neq \ell_{21}$ wäre, obwohl natürlich in Zukunft die Auffindung von solchen

¹⁾ Vgl. Martin W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, pag. 399. Auf diese fundamentale Frage über allgemeine Kristallphysik ist der Leser von uns ausdrücklich hienzu hingewiesen, da hier die Bedeutung von Kristallen von Mangel an Raum im allgemeinen gründlich ausgeprochen werden muß.

Teilen können, ausgebrochen zu sein, braucht. Inwiefern werden wir uns beim augenblicklichen Stande der Forschung erlauben dürfen, von jetzt ab in (25) bzw. in (26):

$$(24) \quad l_{23} = l_{32}$$

zu setzen, so daß die Anzahl der Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten sich von 9 auf 6 reduziert. Das haben wir aber (Bd. I, pag. 584) bereits gezeigt, daß die 6 Koeffizienten einer symmetrischen linearen Vektorfunktion die Komponenten eines symmetrischen Tensors (zweiten Ranges) bilden, und zwar transformieren sich offenbar l_{11}, l_{22}, l_{33} wie die Quadrate, $l_{12} = l_{21}, l_{23} = l_{32}, l_{31} = l_{13}$ wie die Produkte von Koordinatendifferenzen. Ferner drei Größen entsprechen also den Trägheitsmomenten, letztere den Deviationsmomenten. Sie bestimmen den Tensor vollständig, damit natürlich auch das „Tensorellipsoid“, das nach dessen Hauptachsen der Größe und Richtung nach. Die Hauptachsen des Tensorellipsoids entsprechen ferner den sogenannten „Hauptwerten“ des Tensors, die wir mit l_1, l_2, l_3 bezeichnen wollen. Diese bilden im allgemeinen Falle ($l_1 \neq l_2 \neq l_3$) ein rechtwinkliges Achsenkreuz, eben das Hauptachsenkreuz des Tensorellipsoids, wo allerdings jede Richtung mit der entgegengesetzten gleichberechtigt ist, wie es im Wesen des Tensors liegt. Zeichnen wir nun willkürlich drei Richtungen aus, etwa so, daß die Richtung des Tensorhauptwertes l_1 mit der positiven x -Achse, die von l_2 mit der positiven y -Achse, die von l_3 endlich mit der positiven z -Achse zusammenfällt, und legen wir das Koordinatensystem wirklich so, so anzuordnen, wie im I. Bande ausführlich (pag. 584) auseinandergesetzt, die Tensorkomponenten $l_{11} = l_{22}, l_{22} = l_{33}, l_{33} = l_{11}$ verschwinden, d. h.:

$$l_{11} = l_{22} = l_{33} = 0 \text{ werden.}$$

Vir können es also durch eine spezielle Wahl des Koordinatensystems stets erreichen, daß das Gleichungssystem (25) bzw. (26) die folgende Gestalt annimmt:

$$(27) \quad \begin{cases} -l_2 = l_1 \frac{\partial \theta}{\partial y} = l_1 \operatorname{grad}_y \theta, \\ -l_3 = l_1 \frac{\partial \theta}{\partial z} = l_1 \operatorname{grad}_z \theta, \\ -l_1 = l_2 \frac{\partial \theta}{\partial x} = l_2 \operatorname{grad}_x \theta. \end{cases}$$

Diese Form wollen wir der weiteren Diskussion zugrunde legen.

Die hier gewählten Koordinatensachsen heißen die „Hauptleitfähigkeitsachsen“; sie entsprechen, rein mathematisch genommen, vollständig den Hauptträgheitsachsen eines starren Körpers oder den Hauptelastizitätsrichtungen usw.

Man sieht, daß, wenn man x mit $-x$, oder y mit $-y$, z mit $-z$ vertauscht, die Gleichungen unverändert bleiben, d. h. daß bei dieser

Wahl des Koordinatensystems die Koordinatenachsen Symmetrieebenen sind in Bezug auf die Wärmeleitung. Wenn wir jetzt aber noch weiter voraussetzen, daß z. B. x mit y vertauscht werden darf, d. h. daß bei einer Drehung um die z -Achse um 90 Grad der Kristall wieder in derselben Lage wie vor, so folgt aus (35):

$$-l_x = l_y \frac{\partial \theta}{\partial x}, \quad -l_x = l_y \frac{\partial \theta}{\partial x}, \quad -l_x = l_y \frac{\partial \theta}{\partial x},$$

und das ist nur dann mit (35) vereinbar, wenn $l_x = l_y$ angenommen wird. In diesem Falle sind die yz -Ebene und der xz -Ebene „gleichwertige Symmetrieebenen“ (vgl. Bd. I, pag. 336). Kann man wirklich noch x mit z vertauschen, so folgt ebenso $l_x = l_z$; der gemeinsame Wert der drei Koeffizienten $l_x = l_y = l_z$ wollen wir nun einfach l nennen, und es gehen im Falle der Isotropie die Gl. (35) über in die folgenden:

$$(37) \quad \begin{cases} -l_x = l \frac{\partial \theta}{\partial x} = l \operatorname{grad}_x \theta, \\ -l_y = l \frac{\partial \theta}{\partial y} = l \operatorname{grad}_y \theta, \\ -l_z = l \frac{\partial \theta}{\partial z} = l \operatorname{grad}_z \theta, \end{cases}$$

oder vektoriell geschrieben:

$$(37) \quad -l = l \operatorname{grad} \theta.$$

Der Tensor mit den drei Hauptwerten l_x, l_y, l_z degeneriert in diesem Falle in den Skalar l ; dies entspricht formal vollständig z. B. dem Falle, daß die drei Hauptträgheitsmomente eines starren Körpers einander gleich werden.

Aus (37) ergibt sich die folgende physikalische Bedeutung von l : Nehmen wir einen Würfel von einem Zentimeter Seitenlänge, von dem zwei einander gegenüberliegende Flächen die Temperaturdifferenz 1 Grad haben. Dann beträgt der Temperaturgradient, da die beiden Flächen auch um einen Zentimeter absetzen, gerade 1. Folglich wird nach (37) der Koeffizient der Leitfähigkeit gleich l , d. h. gleich der Wärmemenge, die pro Sekunde durch die Fläche von einem Quadratzentimeter strömt. Wir können also sagen: Die Leitfähigkeit l eines isotropen Körpers ist diejenige Wärmemenge, die pro Sekunde durch die Flächeneinheit strömt, wenn der Temperaturgradient den Betrag 1 hat.

Die Gleichungen (14) oder (15) sowie (36) oder die gleichwertige (37) setzen uns nun in den Stand, die Elimination von \mathfrak{J} zu vollziehen, d. h. eine Differentialgleichung für θ allein zu bilden.

3. Differentialgleichung der Wärmeleitung; Umwandlungsgesetze.

Vollziehen wir nun wirklich die besprochene Elimination, so haben wir in (37) nur die Operation „div“ zu bilden, und dann das Ergebnis in (14) einzuführen. Es folgt sofort:

$$(88) \quad \operatorname{div} (\operatorname{grad} \theta) = \varepsilon + \frac{\partial \theta}{\partial t},$$

oder, wenn man die Differentiationen ausführt, wobei zu beachten ist, daß λ im allgemeinen eine Funktion des Ortes sein wird, also ebenfalls zu differenzieren ist,

$$(89) \quad \lambda \operatorname{div} \operatorname{grad} \theta + (\operatorname{grad} \theta, \operatorname{grad} \lambda) = \varepsilon + \frac{\partial \theta}{\partial t},$$

oder endlich, da nach Bd. I (pag. 334, Gl. (37)) $\operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi = \Delta \Phi$ ist:

$$(90) \quad \lambda \Delta \theta + \frac{\partial \lambda}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \lambda}{\partial y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial \lambda}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial z} = \varepsilon + \frac{\partial \theta}{\partial t},$$

die sich im Falle eines durchaus homogenen Mediums, d. h. ständlich konstanten Leitvermögens λ , auf die folgende einfachere reduziert:

$$(91) \quad \frac{1}{\gamma \lambda} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial \theta}{\partial t},$$

an die wir hauptsächlich anknüpfen werden. Man erkennt, daß der ganze Vorgang gerade genau nur von dem positiven Aggregat $\frac{1}{\gamma \lambda}$ abhängt, das wir in leicht verständlicher Weise als „Temperaturleitvermögen“ bezeichnen; wir wollen daher eine besondere Bezeichnung

$$(92) \quad k^2 = \frac{1}{\gamma \lambda}$$

einsetzen.

Bevor wir daher auf die Lösungen der Gl. (91) eingehen, wollen wir uns noch mit den Grenzbedingungen beschäftigen, d. h. den Bedingungen, die bei allen Seiten an der Gränz des betrachteten Mediums oder an der Stelle, wo zwei Medien aneinanderstoßen, bestehen müssen. Wir wissen ja schon aus unseren früheren Untersuchungen, z. B. über die schwingende Seite, daß das Problem erst dann überhaupt bestimmt ist, wenn geeignete Grenzbedingungen zur Differentialgleichung hinzutreten.

Wir wollen zunächst den Fall betrachten, daß zwei Medien, deren ähnliche Daten wir hier durch die Indizes 1 und 2 auszeichnen wollen, in einer Trennungsoberfläche zusammenstoßen. Dann ist im allgemeinen an beiden Seiten der Trennungsoberfläche die Temperatur dieselbe, d. h. wir haben eine erste Grenzbedingung:

$$(93) \quad \theta_1 = \theta_2.$$

Die Temperatur geht stetig durch die Trennungsoberfläche hindurch. Damit ist es wohl verständlich, daß als Anfangszustand eine vollständige Temperaturverteilung vorausgesetzt werden darf. Werden z. B. zwei Metallstücke, eines von der Temperatur 100° , das von der Temperatur 1° zur Zeit $t = 0$ zur Berührung gebracht, so entsteht an der Trennungsoberfläche im Beginn offenbar eine Temperatursprung, der sich durch den Vorgang der Wärmeleitung allmählich selbst ausgleicht.

Um die Grenzbedingung zu finden, die die Wärmestromung \vec{q} unterworfen ist, betrachten wir ein Stück dS der Grenzfläche (Fig. 2) und konstruieren einen kleinen Zylinder mit dS als Grundfläche und von der Höhe h , die unendlich klein von höherer Ordnung als dS ist. Die Grundfläche liegt im ersten Medium (links der Trennungsoberfläche), die der Grundfläche gleiche Coppefläche im zweiten Medium (rechts der Trennungsoberfläche). Die inneren Normale seien n_1 und n_2 ; wir berechnen die Wärmestromung, die aus diesem Zylinder pro Sekunde austritt und die gleich



Fig. 2.

der pro Sekunde im Innern, d. h. in der Trennungsoberfläche, erzeugten Wärmemenge \bar{Q} sein muß. Da bei der Bestimmung der Zylinderhöhe, die unendlich klein von höherer Ordnung als dS ist, vernachlässigt werden kann, so ist die pro Sekunde ausströmende Menge abhänger:

$$= dS (\bar{q}_1 + \bar{q}_2),$$

und dies soll gleich \bar{Q} sein. Im allgemeinen — von einfachen molekularen Vorgängen (z. B. dem Fritter-Phänomen) abgesehen — kann man annehmen, daß eine Grenzfläche kein Sitz von Wärmesourcen ist, so daß also in der Grenzfläche erzeugte Wärmemenge \bar{Q} gleich Null zu nehmen ist. Dann folgt aus der Grenzbedingung:

$$\bar{q}_1 + \bar{q}_2 = 0,$$

wobei die Normale n_1 und n_2 so genommen sind, wie in Fig. 2 anzeigt. Wählen wir aber, wie ebenfalls in der Figur angedeutet, eine Normale n so, daß sie von einem Medium zum zweiten weist, so ist $\bar{q}_2 = (\bar{q})_n$ und $\bar{q}_1 = -(\bar{q})_n$, wenn wir mit \bar{q} die Strömung im ersten, mit \bar{q}_1 die im zweiten Medium bezeichnen, und die obige Gleichung geht dann über in die folgende:

$$(34) \quad (\bar{q})_n = (\bar{q})_n.$$

Die die Stetigkeit der Normalkomponente der Strömung ausdrückt. Setzt man nach (27) $\bar{q} = l \operatorname{grad} \theta$, also $\bar{q}_n = l \operatorname{grad}_n \theta$, so folgt aus (34):

$$(35) \quad l_1 \frac{\partial \theta}{\partial n} = l_2 \frac{\partial \theta}{\partial n}.$$

Es dieser Grenzbedingung, die sich auf die Trennungsoberfläche zweier aufeinander stoßender Medien bezieht, treten nun noch solche, die die

Vorgänge an der Grenze des beobachteten Körpers charakterisieren. Man kann diese Vorgänge in natürliche und künstliche trennen, je nachdem der Zustand an der Grenze sich von selbst einstellt oder durch besondere experimentelle Anordnungen erzwungen werden muß. Die auf diese beiden Fälle sich beziehenden Grenzbedingungen werden durch Gleichung (86) bezeichnet.

Wird die Grenzfläche sich selbst überlassen, so tritt von selbst — infolge der vorhandenen Temperaturdifferenzen gegen die Außenwelt — ein Wärmeverlust durch Strahlung, Leitung und Konvektion auf. Man nimmt nach Newton in erster grober Annäherung an, daß dieser gesamte Wärmeverlust eines Elementes dS der Oberfläche während der Zeit dt proportional der Größe des Flächenelementes dS , des Zeitelementes dt und der Temperaturdifferenz gegen den Außenraum sei; hat dieser die Temperatur θ_0 , und bedeutet k einen Proportionalitätskoeffizient, so ist die Wärmemenge, die durch das Flächenelement dS in der Zeit dt verloren geht (neg. Newtonsches Abkühlungsgesetz):

$$k (\theta - \theta_0) dS dt,$$

und da infolgedessen ein Wärmestrom aus dem Inneren zur Oberfläche existiert, so transportiert dieser in der Zeit dt die Wärmemenge:

$$- \int_V dS dt = + \int_V \frac{\partial \theta}{\partial x} dx dt.$$

Beide Ausdrücke gleichgesetzt liefern die Bedingung für eine freie angeströmte Grenze:

$$(86) \quad k (\theta - \theta_0) = l \frac{\partial \theta}{\partial x},$$

oder auch, da die Differenz $\theta - \theta_0$ ebensosehr durch θ bestimmt werden kann, da θ_0 konstant ist und also beide Differenziale identischfällt:

$$(87) \quad k \theta = l \frac{\partial \theta}{\partial x}.$$

Die Konstante k nennt man den „Koeffizienten des äußeren Leitvermögens“.

Während dies der natürliche Zustand der Grenzfläche ist, können durch experimentelle Anordnungen mancherlei andere Zustände erzwungen werden. E. B. kann man erzielen, daß an der Oberfläche die Temperatur θ konstant oder allgemeiner eine gegebene Funktion der Koordinaten und der Zeit ist. Diese künstliche Grenzbedingung wurde lasten:

$$(88) \quad \theta = \varphi(x, y, z),$$

wobei

$$(89) \quad \theta = 0$$

ein Spezialfall ist.

Eine andere künstliche Bedingung kann dadurch eingeführt werden, daß an jeder Stelle der Oberfläche eine bestimmte Wärmemenge pro

Zustand abgeleitet wird, d. h. daß ein von Oberfläche hin gerichteter Wärmestrom vorhanden sein muß, der diesen Anstoß deckt. Also ist \mathfrak{t} gleich einer gegebenen Funktion von x, y, z, t , oder auch:

$$(43) \quad \mathfrak{t} \frac{\partial \theta}{\partial n} = f(x, y, z, t).$$

Im besonderen Falle kann $f(x, y, z, t)$ auch den konstanten Wert Null annehmen, so daß keine Wärme durch die Oberfläche abgeleitet wird; in diesem Falle nennt man die Oberfläche „adiabatisch isoliert“, und die durch Spezialisierung aus (43) hervorgehende Gleichung

$$(44) \quad \mathfrak{t} \frac{\partial \theta}{\partial n} = 0$$

die „adiabatische“ Bedingung.

Der physikalischen Forderung in natürliche und künstliche Grenzbedingungen tritt eine große von analytischen Standpunkte aus große über; wir können unterscheiden zwischen „homogenen“ und „inhomogenen“ Bedingungengleichungen. Homogen heißen diejenigen, in denen kein von θ und seinen Ableitungen freies Glied vorkommt. Demnach sind die Gleichungen (37), (38) und (44) homogen, (39) und (43) inhomogen Grenzbedingungen. Dieser Unterschied spielt bei der Aufstellung allgemeiner Integrale der Wärmeleitungsgleichung eine bedeutende Rolle.

3. Algorithmen über Integrale bei homogenen und inhomogenen Grenzbedingungen; Eindeutigkeit der Lösungen.

Nunmehr wir zum Beweise abgehen, daß bei gegebenen Anfangs- und vorgezeichneten Grenzbedingungen die Temperatur durch die Differentialgleichungen unter diesen Bedingungen eindeutig bestimmt ist, können wir einige Eigenschaften der Integrale unserer Gleichung besprechen, wobei sich ein wichtiger Unterschied zeigen wird, je nachdem die Grenzbedingungen homogen oder nicht homogen sind.

Sei irgendeine homogene Grenzbedingung, z. B.

$$\mathfrak{t} \frac{\partial \theta}{\partial n} = 0$$

vorgezeichnet, und es seien zwei Lösungen θ_1 und θ_2 der Dgl. (35) bekannt, die gleichzeitig die gezeichnete Grenzbedingung erfüllen. Dann gilt also identisch:

$$(45) \quad \begin{cases} k^2 \Delta \theta_1 = \frac{\partial \theta_1}{\partial t}, \\ k^2 \Delta \theta_2 = \frac{\partial \theta_2}{\partial t}, \end{cases}$$

und

$$(46) \quad \begin{cases} \mathfrak{t} \frac{\partial \theta_1}{\partial n} = 0, \\ \mathfrak{t} \frac{\partial \theta_2}{\partial n} = 0. \end{cases}$$

wobei das doppelte Gleichheitszeichen die identische Erfüllung andeutet. Wir bilden nun die Differenz oder Summe beider Lösungen und nennen $\phi_1 \mp \phi_2$ abkürzend ϕ . Dann lautet Subtraktion oder Addition von (43):

$$L^2 \phi = \frac{\partial \phi}{\partial t}.$$

Es folgt aus (43):

$$L \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0.$$

D.h. aber: Differenz und Summe zweier Lösungen ϕ_1 und ϕ_2 sind selbst wieder Lösungen der Differentialgleichung und der vorgeschriebenen homogenen Grenzbedingung. Dasselbe gilt natürlich auch noch, wenn ϕ_1 und ϕ_2 mit beliebigen Konstanten λ und β multipliziert werden, von dem Aggregat $\lambda \phi_1 \pm \beta \phi_2$.

Wie steht die Sache nun, wenn die Grenzbedingung inhomogen ist? Sie sei z.B.:

$$L \frac{\partial \phi}{\partial x} = f(x, y, t),$$

und es seien wieder zwei Lösungen ϕ_1 und ϕ_2 der Differentialgleichung und dieser Grenzbedingung gegeben. Es gilt dann identisch:

$$(44) \quad \begin{cases} L^2 \phi_1 = \frac{\partial \phi_1}{\partial t}, \\ L^2 \phi_2 = \frac{\partial \phi_2}{\partial t}, \end{cases}$$

und

$$(45) \quad \begin{cases} L \frac{\partial \phi_1}{\partial x} = f(x, y, t), \\ L \frac{\partial \phi_2}{\partial x} = f(x, y, t). \end{cases}$$

Bilden wir jetzt Summe und Differenz $\phi_1 \pm \phi_2$, die wir beide wieder ϕ nennen, so genügt ϕ zwar der Diftgl. (44), aber erfüllt nicht mehr die vorgeschriebene Grenzbedingung, sondern eine andere, nämlich

$$(46) \quad \begin{cases} \phi = \phi_1 + \phi_2 \text{ genügt der Bedingung: } L \frac{\partial \phi}{\partial x} = 2f(x, y, t) \text{ und} \\ \phi = \phi_1 - \phi_2 \text{ genügt der Bedingung: } L \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0. \end{cases}$$

Dieser letztere Fall ist besonders wichtig; wir sprechen daher unser obiges Resultat noch einmal in spezieller Fassung für die Differenz aus: Die Differenz ϕ zweier Lösungen ϕ_1 und ϕ_2 der Diftgl. (41) bei inhomogener Grenzbedingung ist keine Lösung dieses Problems mehr, sondern eine Lösung der Diftgl. (41) mit entsprechender homogener Grenzbedingung.

Diesem Satz kann man folgende Wendung geben: Da $\phi_1 - \phi_2 = \phi$ genügt ist, so können wir schreiben:

$$(47) \quad \phi_1 = \phi + \phi_2.$$

d. h., wenn ich zu einem Integral Φ_1 der Dögl. (31) mit inhomogener Grenzbedingung ein solches Φ hinzufüge, das der homogenen Grenzbedingung entspricht, so bildet die Summe Φ_1 wieder ein Integral der Differentialgleichung bei inhomogener Grenzbedingung. Ist also ein partikuläres Integral für die vorgeschriebene inhomogene Grenzbedingung gefunden, so braucht man nur das allgemeine Integral der Differentialgleichung mit homogener Grenzbedingung hinzuzufügen, um das allgemeine Integral der Differentialgleichung bei der vorgeschriebenen inhomogenen Grenzbedingung zu finden. Davon wird Gebrauch gemacht bei dem Beweise, daß das Problem der Wärmeleitung bei gegebenem Anfangszustand und vorgeschriebenen Randbedingungen durch die Differentialgleichung eindeutig bestimmt ist, d. h. daß keine zwei verschiedenen verschiedenen Lösungen Φ_1 und Φ_2 existieren können.

Zum Beweise setzen wir umgekehrt voraus, es seien zwei verschiedene Lösungen Φ_1 und Φ_2 gefunden; diese genügen dann nach Voraussetzung der Dögl. (31) und den Randbedingungen. Wir wollen etwa festsetzen, daß die Grenzbedingung (42) gelten soll, so daß also:

$$(45) \quad \begin{cases} \left| \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = f(x, y, z), \right. \\ \left| \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = f(x, y, z) \right. \end{cases}$$

identisch gelten müssen. Ferner sei zur Zeit $t = 0$ die Temperatur Φ eine gegebene Funktion F von x, y, z , also muß gleichzeitig identisch sein:

$$(46) \quad \text{für } t = 0: \quad \begin{cases} \Phi_1 = F(x, y, z), \\ \Phi_2 = F(x, y, z). \end{cases}$$

und folglich durch Subtraktion der beiden Gleichungen (45) bzw. (47) voneinander, wenn die Differenz $\Phi_1 - \Phi_2$ wieder durch Φ bezeichnet wird:

$$(48) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0,$$

$$(49) \quad \text{für } t = 0: \quad \Phi = 0.$$

Es geht nicht also die Differenz Φ der beiden als existierend angenommenen Lösungen der Dögl. (31), der homogenen Grenzbedingung (48) und der weiteren Bedingung (49), daß zur Zeit $t = 0$ die Temperatur überall verschwindet. Ist das Problem eindeutig bestimmt, so muß die Differenz Φ stets gleich Null sein, was wir jetzt beweisen wollen.

Zu diesem Zwecke setzen wir dem Grenzwert der Zeit t den der zwei Funktionen φ und ψ folgendermaßen lautet (Bd. I, pag. 283, 91. (12):

$$(50) \quad \int \varphi \, d\psi \, dx + \int \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial z} \right] dx = - \int \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dS.$$

Die Integrationen finden sich über den Raum τ zu erstrecken, der von S begrenzt wird; die Normale ist positiv nach innen gerichtet. Wir wählen

daß der Raum, an dessen Oberfläche S die Randbedingungsgleichung (46) gilt, und bestimmen φ und φ gelöst. Wir setzen nämlich:

$$\varphi = \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad \varphi = k^2 \theta,$$

so daß $\Delta \varphi$ zufolge (45) gleich $\frac{\partial \Delta \theta}{\partial t}$ wird. Dann erhalten wir aus (46):

$$\int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 dt + k^2 \int \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \frac{\partial \theta}{\partial t} \right] dt = -k^2 \int \frac{\partial \theta}{\partial t} \frac{\partial \theta}{\partial t} dt.$$

Im ober nach Voraussetzung an der Oberfläche S gemäß (48) $\frac{\partial \theta}{\partial n} = 0$ ist, so verschwindet die rechte Seite und es bleibt:

$$\int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 dt + k^2 \int \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \frac{\partial \theta}{\partial t} \right] dt = 0.$$

Diese Gleichung kann man umformen, wenn man beachtet, daß

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2, \quad \text{etc. etc.}$$

Damit folgt aus der letzten Gleichung:

$$\int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 dt + \frac{k^2}{3} \int \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] dt = 0.$$

Trotzdem man schließlich noch im zweiten Integrale die Reihenfolge der Integration nach t und der Differentiation nach x , so kann die letzte Formel geschrieben werden:

$$\frac{k^2}{3} \int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 dt + \frac{k^2}{3} \int \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] dt = 0.$$

Da das eine Glied die Gestalt eines Differentialquotienten nach der Zeit hat, so liegt es nahe, eine Integration nach t vorzunehmen, von 0 bis t , was liefert:

$$\frac{k^2}{3} \int_0^t dt \int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 dt + \int \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] \Big|_0^t dt = 0.$$

Esse fällt, da wegen (46) an allen Stellen des Körpers zur Zeit $t = 0$ die Temperatur $\theta = 0$, also auch $\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0$ sind, im zweiten Gliede die untere Grenze fort und es bleibt:

$$(51) \quad \frac{k^2}{3} \int_0^t dt \int \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 dt + \int \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] dt = 0.$$

Auf der linken Seite steht dann eine Summe von durchweg positiven Gliedern. Da diese gleich Null sein soll, so müssen die Glieder einzeln Null sein und daher die Ableitungen $\frac{\partial \theta}{\partial x}$, $\frac{\partial \theta}{\partial y}$, $\frac{\partial \theta}{\partial z}$ sämtlich an allen Stellen des Raumes v und zu allen Zeiten, d. h. identisch verschwinden, d. h. θ kann nur eine absolute Konstante sein. Diese Konstante muß

also selbst den Wert Null haben, da nach (38) für $t = 0$ die Temperatur überall $\theta = 0$ sein soll. Also sind θ_1 und θ_2 überall und immer gleich, d. h. identisch, es gibt also unter den vorausgesetzten Bedingungen nur eine Lösung.

Man erkennt leicht, daß dieselbe Argumentation sich auch für die ersten Grenzbedingungen ebenso durchführen läßt. Also folgt als allgemeines Ergebnis:

„Bei gegebenem Anfangszustand und vorgezeichneten Randbedingungen bestimmt die Differentialgleichung der Wärmeleitung die Temperatur vollständig.“

Haben wir also auf irgendeinem Wege eine Lösung gefunden, die sämtliche Bedingungen genügt, so wissen wir, daß es die einzige ist.

B. Besondere Zustand; wellenmechanische Probleme.

Wir wollen uns zunächst mit dem stationären Zustand befassen, in dem alle Größen von der Zeit unabhängig sind. Alle Ableitungen nach t verschwinden demnach, und die Dgl. (38) der Wärmebewegung vereinfacht sich in die uns bereits bekannte Laplace'sche Gleichung:

$$(39) \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \Delta \theta = 0.$$

Dies stimmt überein mit der Differentialgleichung des Potentials und des Geschwindigkeitspotentials reibungsloser inkompressibler Flüssigkeiten, wovon wir in Bd. I, pag. 338ff. eine Anzahl von Spezialfällen untersucht haben. Aus diesem Grunde können wir uns hier kurz fassen und lediglich eine Anzahl partieller Lösungen aufzählen, wobei wir je einmal auf die höhere Stelle zurückverweisen werden.

Zunächst sind alle linearen Funktionen der Koordinaten und unter gewissen Bedingungen auch quadratische Potenzen derselben Lösungen der Laplace'schen Gleichung; doch wollen wir auf dem uninteressanten Falle nicht näher eingehen, sondern uns mit der wichtigen Funktion $\frac{1}{r}$ oder $\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$ befassen, wo $\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$ die Konstante, l das Wärmefähigkeitsvermögen bedeutet, also $\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$ ebenfalls konstant ist, beschaffigen.

1. Daß

$$(40) \quad \theta = \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

eine Lösung von (39) ist, ist auf pag. 338 des ersten Bandes ausführlich erörtert und folgt durch einfache Differentiation von $\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$.¹⁾ Wir können nun Flächen $\theta = \text{Const.}$ konstruieren, sogenannte „Isother-

¹⁾ Daß hier die Divergenzfreiheit beider der Faktor $\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$ hinzugefügt werden ist, trifft ebenfalls zu, keine Wärme Quellen.

„effizienten“, die durchaus den früher betrachteten „Äquipotentialflächen“ entsprechen; diese sind in unserem Falle konzentrische Kugeln $r = \text{const.}$ um den Anfangspunkt. Wir können ferner Kurven definieren durch die Gleichung:

$$(54) \quad dx:dy:dz = \frac{\partial \theta}{\partial x} : \frac{\partial \theta}{\partial y} : \frac{\partial \theta}{\partial z}.$$

Diese Richtung in jedem Punkte also zusammenfällt mit der Richtung der Normale der durch diesen Punkt gebunden Isothermenfläche, diese Kurven durchschneiden die Isothermenflächen also orthogonal. Wir nennen sie, wie früher, „Stromlinien“, da sie wegen der Proportionalität zwischen $\frac{\partial \theta}{\partial x}$... und L_x ... in jedem Punkte die Richtung des Wärmestromes angeben.

Diese Lösung (54) entspricht also offenbar dem Falle, daß im Punkte $(0, 0, 0)$ eine punktförmige Wärmequelle, positiv oder negativ, sich befindet, die radial nach allen Seiten einen Wärmestrom $q = -\epsilon \frac{\partial \theta}{\partial r}$ abstrahlt. Die Stromlinien sind offenbar die Radialen. Berechnen wir die Ergiebigkeit der Quelle, so haben wir das Integral $\int \epsilon \, dS$ für eine den Anfangspunkt umschließende Fläche mit der inneren Normale v zu bilden; wir wählen natürlich hier eine Kugelfläche, so daß die pro Sekunde ausströmende Wärmemenge den Wert hat:

$$= \int \epsilon \, dS = + \frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{r^2} r^2 \, d\omega,$$

wo $d\omega$ der unendlich kleine steradianche Winkel ist, unter dem dS vom Kugelmittelpunkte aus erscheint. Also ist die Wärmemenge, die pro Sekunde aus der Kugel austritt, gleich q ; diese ist gleich der von der Quelle pro Sekunde ausströmten Wärme. q ist also ein Maß für die „Ergiebigkeit“ derselben und kann natürlich positiv und negativ sein: im ersten Falle haben wir eine „Quelle“, im letzteren eine „Senke“, oder besser „negative Quelle“ im Anfangspunkte. Dieser muß natürlich von der Betrachtung ausgeschlossen werden, weil in ihm die Temperatur θ unendlich werden würde, was unmöglich ist; im übrigen Raume gilt aber die Lösung (54).

3. Eine allgemeinere Lösung läßt sich durch Addition mehrerer Lösungen der Form (54) folgendermaßen zusammensetzen:

$$(55) \quad \theta = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{r_{\alpha}},$$

wo $r_{\alpha} = \sqrt{(x-x_{\alpha})^2 + (y-y_{\alpha})^2 + (z-z_{\alpha})^2}$ ist; in den Punkten $(x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha})$ befinden sich Wärmequellen von der Ergiebigkeit q_{α} ; die Lösung (55) gilt im ganzen Raume, mit Ausnahme der Punkte $(x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha})$, in denen die Temperatur wieder unendlich werden würde. —

4. Eine besonders wichtigen Fall bilden die zweidimensionalen Probleme, bei denen also θ nur von zwei Koordinaten, etwa x und y , da-

gegen nicht von z abhängt. Diese Fälle sind nahezu vollständig für die Wärmeleitung in sehr dünnen ebenen Platten. § gehört zu hier der Gleichung:

$$(36) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0.$$

Betrachten wir mit $z^* = x + iy$ eine komplexe Variable und mit $w = f(z)$ eine beliebige Funktion einer solchen, so können wir f in seinen reellen und imaginären Teil zerlegen: $f(z) = \varphi(x, y) + i\psi(x, y)$.

Gemäß den Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen genügen beide Teile der obigen Dgl. (36) und außerdem noch der folgenden:

$$(37) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial y} = 0,$$

die offenbar ausdrückt, daß die Kurven $\varphi = \text{Const.}$ und $\psi = \text{Const.}$ sich senkrecht durchkreuzen. Wir schließen also das Ergebnis: Sowohl der reelle, als der imaginäre Teil einer beliebigen Funktion einer komplexen Variablen stellen Lösungen der zweidimensionalen Gleichung (36) für den stationären Zustand der Wärmeleitung dar; sie bilden also mögliche stationäre Zustände. Betrachtet man die Kurven $\varphi = \text{Const.}$ als Isothermen, so stellen die Kurven $\psi = \text{Const.}$ wegen der Orthogonalitätsbedingung (37) die Stromlinien dar, und umgekehrt.

Wir betrachten hier die speziellen Fälle, die wir im I. Bd., pag. 884 ff. behandelt haben.

4. Der einfachste Fall ist der, wenn wir

$$(38) \quad w = z$$

setzen, dann folgt:

$$(39) \quad \varphi = x, \quad \psi = y,$$

das sind die Kurven $\varphi = \text{Const.}$ und $\psi = \text{Const.}$ hier Meridiane mit

$$x = \text{Const.}, \quad y = \text{Const.}$$

die Parallelen zu den Koordinatenachsen darstellen; in den Fig. 4 stellen die punktierten Linien die Isothermen, die ausgezogenen die Stromlinien dar. In Fig. 4a sind die Kurven $\varphi = \text{Const.}$, in Fig. 4b die Kurven $\psi = \text{Const.}$ als Isothermen gezeichnet.

Der Zustand läßt sich physikalisch herstellen durch Anbringung je einer gleichstarken Quelle und Senke im positiv oder negativ Unendlichen der x -Achse im Falle der Fig. 4a, der y -Achse im Falle der Fig. 4b. Praktisch genügt die Anbringung der Quellen in einer großen Entfernung vom Aufzugspunkt.

* Eine Veranschaulichung von z mit der dritten Raumkoordinate ist wohl hier nicht zu befürworten.

3. 34. nächsten Fall nehmen wir

$$(34) \quad x = p + i q = z^2 = (x + i y)^2 = x^2 - y^2 + 2 i x y i.$$

Dies liefert:

$$p = x^2 - y^2; \quad q = 2 x y;$$

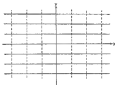


Fig. 4a.

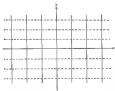


Fig. 4b.

erhalten werden die zu betrachtenden Kurven:

$$(35) \quad \begin{cases} x^2 - y^2 = \text{Const.}, \\ x y = \text{Const.} \end{cases}$$

Beide stellen gleichseitige Hyperbeln dar; $x^2 - y^2 = \text{Const.}$ hat zu Asymptoten zwei im Anhangspunkt sich schneidende Geraden, die unter 45 Grad gegen die x - und y -Achse geneigt sind. Dagegen besitzt

$x, y = \text{Const.}$ die Koordinatenachsen selbst als Asymptoten. Beide mögliche Fälle sind in den Figg. 3a und 3b dargestellt; die punktierten Linien bedeuten wie vorher die Indiktrixen, die ausgezogenen die Stromlinien.

Man sieht, daß in Fig. 3a die Koordinatenachsen selbst mit in den ausgehenden Stromlinien gehören; es tritt also keine Überströmung durch sie hindurch. Deshalb ist der Vorgang in jedem Quadranten unabhängig von den übrigen, und man kann daher in Fig. 3a die stark ausgehenden Teile der x - und y -Achsen, die den ersten Quadranten begrenzen, als die Grenzen der betrachtenden Befehatskreise betrachten.

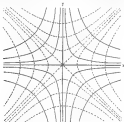


Fig. 3a.

II. (30) befaßt also auch den Fall der Bewegung in einem rechtwinkligen Feld, die durch eine Quelle in unendlicher Entfernung auf der y - (bzw. x -) Achse, und eine gleichstarke Senke auf der x - (bzw. y -) Achse realisiert werden kann. Genau so liegt der Fall der Fig. 3b, nur daß das leitende Stück um 45 Grad gedreht worden ist.

3. Setzen wir ferner:

$$(32) \quad w = \varphi + i\psi = A z + \frac{B}{z} = A(x + iy) + \frac{B}{x^2 + y^2},$$

so folgt durch Trennung des Realen vom Imaginären:

$$\varphi = A x + \frac{B x}{x^2 + y^2},$$

$$\psi = A y - \frac{B y}{x^2 + y^2}.$$

Also folgt für die Isothermen und Stromlinien:

$$\begin{aligned} (88a) \quad & \left\{ \begin{array}{l} A x + \frac{B y}{r^2} = \text{Const.}, \\ A y - \frac{B x}{r^2} = \text{Const.} \end{array} \right. \end{aligned}$$

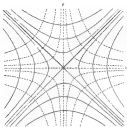


Fig. 5b.

Hier wollen wir (88a) als Isothermenlinien, also (88b) als Stromlinien betrachten. Konstruiert man die Stromlinien (ausgezogen) — die Details findet man in Bd. I, pag. 388II. —, so ergibt sich das Bild der Fig. 5.

Es ergibt sich im besonderen, daß die x -Achse und ein Kreis um den Anfangspunkt mit dem Radius $\sqrt{\frac{B}{A}}$ Stromlinien sind. Der Anfangspunkt ist unendlich, da dort nach (88) θ unendlich werden würde; also können wir uns den ganzen Kreis mit dem Radius $\sqrt{\frac{B}{A}}$ aus der wärmeleitenden Platte ausgeschnitten denken. Wir erhalten also die Störung in einer ebenen Platte, die durch eine Quelle im positiv Unendlichen und eine gleichstarke Senke im negativ Unendlichen der x -Achse erzeugt wird, wenn ein kreisförmiges Stück ausgeschnitten ist (Störung um ein kreisförmiges Hindernis). Die Isothermen sind in Fig. 5 punktiert.

1. Als letztes Beispiel möge dienen:

$$(89) \quad \sigma = \sigma_0 + \sigma''.$$

bei dem umgekehrt z als Funktion der komplexen Variablen $w = \varphi + i\psi$ angesehen wird, was ebenfalls zutreffend ist. Es folgt durch Trennung des Realen vom Imaginären:

$$(VII) \quad \begin{cases} x = -\varphi + e^{-\varphi} \cos \psi, \\ y = -\psi - e^{-\varphi} \sin \psi. \end{cases}$$

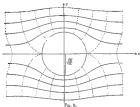


Fig. 6.

Hier wollen wir $\varphi = \text{Const.}$ als Stromlinien, $\psi = \text{Const.}$ als Isolirten Intensionen. Da die analytische Form nicht komplizierter ist, legen wir

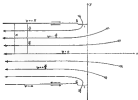


Fig. 7.

nacheinander der Konstanten in der Gleichung $\varphi = \text{Const.}$ verschiedene Werte hat, nämlich $0, \pm \frac{\pi}{2}, \pm \pi$. Für jeden dieser Werte läßt man dann φ von $-\infty$ bis $+\infty$ variieren und durchläuft so alle Punkte der Stromlinie. Die obigen 3 Stromlinien genügen, um ein einigermaßen exaktes Bild des Stromungsverhaltens zu erhalten (anschauliche Darstellung: siehe Bd. I, pag. 545ff.). Bezeichnet man die Stromlinien, so ergibt sich folgendes Bild (Fig. 7).

Die Stromlinien $\varphi = \pm \pi$ entsprechen Parabeln im Abstände $\mp a$ zur Mittellinie, und zwar so, daß die Stromlinie im negativen Unendlichen beginnt, bis zum Punkte B (oder C) läuft, dann in sich selbst zurückkehrt. Durch diesen in der Fig. 7 stark gestrichelten Teil tritt also keine Wärme hindurch, und man kann sich daher die unendlich große Mittels Platte längs der Stromlinien $\varphi = \pm \pi$ bis zum Punkte B (oder C)



Fig. 6.

aufgeschaltet denken. Die Wärme strömt in den von diesen beiden Stromlinien gebildeten Kanal hinein. Angenähert wird eine solche Strömung dargestellt (Fig. 8), wenn man eine sehr große rechteckige Platte $CDEF$ an den Stellen a' und b' schließt, an den Stellen Cx und $E\beta$ zwei gleiche positive Wärmequellen, an der Stelle $a\beta$ eine im ganzen ebenso starke negative Quelle schließt. Vorausgesetzt ist natürlich, daß quer zu den Schlitzen a' und b' keinerlei Wärmetransport stattfindet; man kann sich etwa in die Schlitze einen schlechten Wärmeleiter hineingesteckt denken.

Nach diesem Beispiele für den stationären Zustand gehen wir nun dazu über, spezielle Integrale der allgemeinen Gl. (II) aufzustellen, aus denen später das allgemeine Integral zusammengesetzt werden kann.

B. Partikuläre Integrale bei Wärmeleitungsgleichung.

Wir wollen zunächst den speziellen Fall betrachten, daß die Temperatur außer von der Zeit nur von einer Raumkoordinate, etwa x , abhängt; dann lautet die Dögl. (II):

$$(46) \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}.$$

Dieser Fall liegt angenommen vor, wenn der wärmeleitende Körper die Gestalt eines im Vergleich zu seiner Länge sehr dünnen Zylinders besitzt, dessen Mantel durch geeignete Vorrichtungen gegen Wärmeverlust durch Leitung oder Strahlung geschützt ist. Dieser Fall der linearen Wärmeleitung wird uns späterhin noch häufiger beschäftigen.

Wir wollen nun versuchen, ob es möglich ist, eine Lösung in der Form zu gewinnen, daß sie als das Produkt einer Funktion X von x und einer Funktion T von t auftritt. Dies ist derselbe Ansatz, den wir z. B. bei den linearen Schwingungsproblemen mit Erfolg benutzt haben. Wir setzen also voraussetzen an:

$$(97) \quad \theta = X(x) \cdot T(t),$$

Wissen die erste Ableitung nach t , die zweite nach x und $\alpha(\alpha - 1)$ beides in (96) ein, so folgt:

$$\frac{1}{T} \frac{dT(t)}{dt} X(x) = T(t) \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \alpha,$$

oder in anderer Schreibweise:

$$(98) \quad \frac{1}{T} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \alpha.$$

Hier steht auf der linken Seite eine Funktion von t allein, rechts eine von x allein. Damit diese Gleichung bestehen kann, müssen beide Ausdrücke einer und derselben Konstanten gleich sein, die wir vorläufig durch a bezeichnen wollen. Dann zerfällt (98) in den beiden folgenden Gleichungen:

$$(99) \quad \begin{cases} \frac{dT(t)}{dt} = a T, \\ \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = \alpha X(x). \end{cases}$$

Wenn diese Gleichungen befriedigt werden können, ist unser vermuteter Ansatz (97) brauchbar.

Aus der ersten ergibt sich:

$$(100) \quad T(t) = e^{at}.$$

Aus einer Gleichung kann man den Schluß ziehen, daß a nicht positiv sein kann, da sonst mit wachsender Zeit nach (97) die Temperatur über alle Grenzen wachsen würde; a muß entweder, wenn es reell ist, negativ sein, oder, wenn es komplex ist, einen negativ reellen Teil haben, oder endlich rein imaginär sein. Wir beschränken uns vorläufig auf reelle Werte von a ; die komplexen werden wir später einführen. Gültigkeith haben. Wir setzen also hier:

$$(101) \quad a = -\alpha^2,$$

also nach (100):

$$(102) \quad T(t) = e^{-\alpha^2 t},$$

und die zweite Gl. (62) liefert dann:

$$(73) \quad \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + a^2 X(x) = 0,$$

deren partikuläre Lösungen bekanntlich sind:

$$(74) \quad \begin{cases} X_1(x) = \cos ax, \\ X_2(x) = \sin ax. \end{cases}$$

Wenn Ansatz (57) in (61) eingesetzt wird, so haben wir zwei partikuläre Lösungen unserer Gleichung (61):

$$(75) \quad \begin{cases} \phi_1 = e^{-ax^2} \cos ax, \\ \phi_2 = e^{-ax^2} \sin ax. \end{cases}$$

Die Werte von a sind dabei zunächst offenbar noch ganz beliebig; sie werden erst durch die Randbedingungen bestimmt; darauf wird später eingegangen werden. Natürlich können beide Integrale (75) mit beliebigen Konstanten multipliziert und addiert werden; das so erhaltene Aggregat stellt ebenfalls ein Integral der Dglgl. (61) dar. Insbesondere kann die zweite Gl. (56) mit $i = \sqrt{-1}$ erweitert werden; durch Addition oder Subtraktion zur ersten Gl. (75) erhält man zwei neue Lösungen:

$$(76) \quad \phi_3 = \phi_1 \pm i \phi_2 = e^{-ax^2} e^{\pm iax} = e^{-ax^2 \pm iax},$$

d. h. ϕ_3 in Gestalt einer Exponentialfunktion. Daß dies möglich ist, läßt man auf Grund unserer früheren Resultate direkt aus dem Umstand schließen können, daß die Dglgl. (61) linear, homogen und mit konstanten Koeffizienten ausgestattet ist. Wir hätten also sofort den Ansatz machen können:

$$(77) \quad \phi = e^{\gamma x + \delta x^2},$$

wo γ und δ zu bestimmende Konstanten sind. Dies liefert, in (61) eingesetzt, die Bedingung:

$$\gamma = b^2 \delta^2,$$

und wenn wir aus γ , das ja negativ sein muß, gleich $-b^2 a^2$ setzen, folgt für δ :

$$(78) \quad \delta = \pm a i;$$

also aus (77):

$$\phi = e^{-a^2 x^2 \pm i a x},$$

d. h. die Lösung (75).

Diese Form der Lösung ist nicht auf zwei und drei Dimensionen verallgemeinerbar. Denn wenn wir zur Integration der allgemeinen Gl. (31) die Lösung als ein Produkt von 4 Faktoren ansetzen:

$$(79) \quad \phi = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \cdot T(t),$$

so folgt aus der Dglgl. (31):

$$\frac{1}{\phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} X Y Z = \frac{\partial^2 X}{X \partial x^2} T Z T + X \frac{\partial^2 Y}{Y \partial y^2} Z T + X Y \frac{\partial^2 Z}{Z \partial z^2} T,$$

und diese kann durch Division mit $X Y Z T$ auf die Form gebracht werden:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}.$$

Aus dem ähnlichen Grunde wie vorher müssen beide Seiten einer Konstanten gleich werden; nennen wir dieselbe, indem wir uns auch hier vorläufig auf reelle Werte derselben beschränken, wieder $-\alpha^2$, es folgt also wieder:

$$(82) \quad T(t) = e^{-\alpha^2 t}.$$

Die rechte Seite wird dann:

$$\frac{X''(x)}{X(x)} + \frac{Y''(y)}{Y(y)} + \frac{Z''(z)}{Z(z)} = -\alpha^2,$$

und diese Gleichung kann erfüllt werden durch die Annahme:

$$(83) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\beta^2 X, \\ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = -\gamma^2 Y, \\ \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = -\delta^2 Z, \end{cases}$$

wo β, γ, δ Konstanten sind, die der Bedingung genügen:

$$(84) \quad \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2 = \alpha^2.$$

Aus (81) folgen die partikulären Integrale:

$$(85) \quad X(x) = \frac{\cos}{\sin} \left\{ \beta x \right\}; \quad Y(y) = \frac{\cos}{\sin} \left\{ \gamma y \right\}; \quad Z(z) = \frac{\cos}{\sin} \left\{ \delta z \right\},$$

also zusammen mit (80) und (79) folgende partikulären Lösungen der Dgl. (80):

$$(86) \quad \vartheta = e^{-\alpha^2 t} e^{i\pi} \cos \left[\frac{\pi x}{a} \right] \cdot \cos \left[\frac{\pi y}{b} \right] \cdot \cos \left[\frac{\pi z}{c} \right] \sin \phi,$$

die in analogischer Weise kombiniert werden können. Auch hier kann offenbar die Lösung in die Form einer Exponentialfunktion gebracht werden.

Über die im Vorstehenden besprochenen Lösungen ist noch eine wichtige Bemerkung zu machen. Bilden wir z. B. aus den beiden Lösungen (78) durch Multiplikation mit Konstanten und Addition eine allgemeine Lösung, die einem bestimmten x -Werte entspricht und legen deren unendlich viele zusammen, die immer weiteren x -Werten entsprechen, so ergeben sich, wenn wir $t = 0$ setzen, trigonometrische Reihen mit unendlich vielen unbestimmten Konstanten; diese Reihen sind von derselben Art, wie wir sie schon bei den Schwingungen usw. angetroffen haben. Da diese Reihen dem willkürlich gegebenen Anfangszustande angepaßt werden müssen, so haben wir hier wieder das Problem der Entwicklung einer gegebenen Funktion nach Systemen

vorgezeichneten (sin und cos) vor uns. Das Gleiche gilt natürlich, wenn wir die Beschränkung auf die eine Dimension aufheben und in der geschilderten Weise eine Summe der Lösungen (34) für den dreidimensionalen Fall bilden.

Auch in anderer Weise kann man allgemeine Lösungen aus den hier behandelten Integralen bilden. Schließen wir uns z. B. wieder an die Lösung (35) für den eindimensionalen Fall an. Wenn $\vartheta = e^{-\alpha^2 t}$ ist $\alpha \pi$, wo π eine noch unbestimmte Konstante ist, eine Lösung bildet, so ist auch, wenn $f(\alpha)$ eine willkürliche Funktion dieses Parameters α bedeutet,

$$\vartheta = e^{-\alpha^2 t} \cos \alpha x f(\alpha) d\alpha$$

eine Lösung. Denn für die in der Differentialgleichung vorkommenden Differentiationen nach t und x ist $f(\alpha)$ da eine Konstante. Also wird auch eine solche oder unendliche Summe, d. h. ein Integral über dem obigen Ausdruck eine Lösung der Diffgl. (35) darstellen, vorausgesetzt natürlich, daß das Integral einen Sinn hat. Unter dieser Voraussetzung, die selbstverständlich in jedem einzelnen Falle geprüft werden muß, wollen wir uns vorläufig diese allgemeine Lösung anmerken; benutzen werden wir sie erst später. Es gilt also:

$$(36a) \quad \vartheta = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 t} \cos \alpha x f(\alpha) d\alpha,$$

ebenso wie auch

$$(36b) \quad \vartheta = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 t} \sin \alpha x f(\alpha) d\alpha.$$

Wir wollen nun zu einer ganz andern speziellen partikulären Lösung übergehen. Um eine vollständige Rechnung dazu zu gelangen, bemerke man zunächst, daß, wenn wir eine Lösung $\vartheta(x, t)$ der Diffgl. (35) gefunden haben, auch $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ eine solche darstellt. Denn durch Differentiation von (35) nach x folgt:

$$(36) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) = k^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right),$$

woraus diese Behauptung folgt.

Nun fragen wir, ob es Lösungen von (36) gibt, die von x und t nur in der Weise abhängen, daß diese Koordinaten nur in dem Ausdruck $\sqrt{\frac{t}{Y}}$ auftreten. Diese Form wird schon durch die Gestalt der Differentialgleichung in gewisser Weise nahegelegt, nachdem darin die erste Ableitung nach t , dagegen die zweite nach x auftritt; sie kann ferner durch Ähnlichkeitsbetrachtungen, wie wir sie im I. Bande in der Hydrodynamik (pag. 394) durchgeführt haben, begründet werden. Setzen wir also abkürzend:

$$(37) \quad \frac{x}{\sqrt{t}} = \xi.$$

so fragen wir, wann eine Funktion $\theta(x)$ eine Lösung der Diffgl. (35) sein kann. Können wir die geforderten Differentiationen, so ist zunächst, wenn Ableitungen nach dem Argument x durch Striche bezeichnet werden:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta(x)}{\partial t} &= -\frac{1}{2} \theta'(x) \frac{x}{x^2}, \\ \frac{\partial^2 \theta(x)}{\partial x^2} &= \theta''(x) \frac{1}{x^2}, \quad \frac{\partial^2 \theta(x)}{\partial x^2} = \theta''(x) \frac{1}{x},\end{aligned}$$

Also folgt durch Einsetzen in (35) als Bedingung dafür, daß $\theta(x)$ eine Lösung ist:

$$-\frac{1}{2} \frac{\theta'(x)}{x^2} = k^2 \theta''(x) \frac{1}{x},$$

oder:

$$-\frac{1}{2} \theta'(x) x = k^2 \theta''(x),$$

was geschrieben werden kann:

$$(36) \quad \frac{\theta'(x)}{\theta''(x)} = -\frac{1}{2k^2} x.$$

Da wir oben gesehen haben, daß, wenn $\theta(x)$ eine Lösung ist, auch $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ eine solche ist, so wollen wir nur $\theta'(x)$ aus (36) berechnen und daraus $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ bilden. Es folgt sofort aus (36):

$$d \log \theta'(x) = -\frac{1}{2k^2} x dx,$$

also:

$$(37) \quad \theta'(x) = A e^{-\frac{x^2}{4k^2}},$$

wo A eine Integrationskonstante ist. Beachtet man, daß $\frac{\partial^2 \theta(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{x^2} \theta'(x)$ ist, so folgt für $\frac{\partial \theta}{\partial x}$, das wir suchen:

$$(38) \quad \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial x} = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4k^2 t}}.$$

Daß dies wirklich eine Lösung unserer Gl. (35) ist, kann leicht durch Differentiation verifiziert werden. Wir beschränken in Zukunft diese Lösung auch durch θ , da sie ja eine mögliche Temperaturverteilung darstellt, die wir jetzt genau untersuchen wollen. Welche Eigenschaften hat

$$(39a) \quad \theta = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4k^2 t}},$$

d. h. welche Temperaturverteilung zur Zeit t stellt es dar, und welches ist die Anfangstemperaturverteilung zur Zeit $t=0$?

Nehmen wir zunächst $t \rightarrow 0$, so sind zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich $x \neq 0$ und $x=0$. Nehmen wir zunächst von Koordinatenanfangspunkte ab, so wächst allerdings $\frac{A}{\sqrt{t}}$ mit abnehmender Zeit t über

alle Grenzen, gleichzeitig aber nähert sich $e^{-\frac{x^2}{4\kappa t}}$ viel stärker der Null an; der ganze Ausdruck ist also für $t = 0$, $x \neq 0$ selbst gleich Null. Im Koordinatenursprungspunkte allerdings bleibt die Exponentialfunktion endlich, da Temperatur wird also wegen $\frac{d}{\sqrt{t}}$ im Anfangspunkte für $t = 0$ unendlich groß. Wir haben also einen Zustand, der folgendermaßen eingezeichnet werden kann: Der ganze Stab sei zunächst auf der Temperatur Null; zur Zeit $t = 0$ wird im Punkte $x = 0$ eine Wärmemenge produziert, die diesen Punkt für einen Augenblick, d. h. für $t = 0$ auf unendlich hohe Temperatur bringt. Demgemäß stellt für $t > 0$ Gl. (30a) das Aussehen der durch Fig. 9 noch näher dargestellten Anfangstemperverteilung dar.

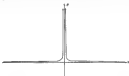


Fig. 9.

Dies wollen wir etwas genauer untersuchen und setzen nun $t > 0$ voraus. Nehmen wir zunächst $x \neq 0$ an, etwa gleich x_0 , und lassen t von Null an wachsen. Das gibt den Ausdruck nach (30a):

$$(31) \quad \vartheta_{x_0,t} = \frac{d}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x_0^2}{4\kappa t}}.$$

Für $t = 0$ ist $\vartheta_{x_0,t} = 0$, wie oben festgestellt. Der Faktor $\frac{d}{\sqrt{t}}$ nimmt mit wachsendem t ab, andererseits aber $e^{-\frac{x_0^2}{4\kappa t}}$ stärker zu, da der Exponent abnimmt. Es steigt also zunächst jedenfalls an allen Stellen $x \neq 0$ die Temperatur an, wenn t von Null an wächst. Bei weiteren Wachstum von t nähert sich die Exponentialfunktion aber dem Werte 1 an, während $\frac{d}{\sqrt{t}}$ abnimmt bis zu Null abnimmt. Der Vorgang ist also der, daß zunächst an allen Stellen $x \neq 0$ die Temperatur ansteigt, durch ein Maximum hindurchgeht und dann allmählich auf ihren Anfangswert Null herabsinkt. Wir können fragen, zu welcher Zeit \bar{t} das Maximum der Temperatur an der Stelle x_0

unendlich wird, und welchen Wert $\theta_{\infty, \text{max}}$ es heißt. Dies finden wir, indem wir (91) nach t differenzieren und die Ableitung gleich Null setzen. Das liefert

$$\frac{d\theta_{\infty}}{dt} = 0 = \frac{d}{dt} \left[\frac{\sqrt{t}}{t} \left(-\gamma_2 + \frac{\gamma_2'}{2\sqrt{t}} \right) \right];$$

also folgt für \bar{t} der Wert:

$$(92) \quad \bar{t} = \frac{\gamma_2'}{2\gamma_2},$$

und durch Einsetzen desselben in Gl. (91) der maximale Wert der Temperatur an der Stelle x_0 :

$$(93) \quad \theta_{\infty, \text{max}} = \theta_{\infty, \bar{t}} = \frac{\lambda \cdot d}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\gamma_2'}{\gamma_2}}.$$

Wie ist es nun an der Stelle $x = 0$? Dort ist für $t = 0$ die Temperatur unendlich hoch; bei wachsendem t nimmt $\frac{\lambda}{\sqrt{t}}$ ab, und $e^{-\frac{x^2}{4t}}$ bleibt dauernd gleich 1, da eben $x = 0$ ist. Also nimmt im Anfangspunkte die Temperatur dauernd nach dem Gesetze ab:

$$(94) \quad \theta_{0,t} = \frac{\lambda}{\sqrt{t}},$$

wird also schließlich auch gleich Null. Gleichzeitig erkennt man durch Vergleich mit (91) leicht, daß $\theta_{\infty, \bar{t}}$ im Anfangspunkte zur gleichen Zeit

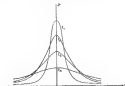


Fig. 10.

stets größer ist als an allen anderen Stellen des Stabes. Die höchste Temperatur ist also stets im Anfangspunkte. Die aufeinander folgenden Zeiten $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ liefern also stets folgendes Bild der Temperaturverteilung (Fig. 10).

Der ganze Vorgang erklärt sich leicht, da von der Mitte des Stabes stets Wärme nach beiden Seiten abfließt.

Man kann die Lösung (80a) charakterisieren als die Wirkung einer „symmetrischen punktförmigen Quelle“ im Anfangspunkte. Die Wärmemenge, die zur Zeit Null im Anfangspunkte erzeugt wird, läßt sich leicht berechnen und liefert offenbar die physikalische Bedeutung der Integrationskonstanten A . Nennen wir ε die Dichte, κ die spezifische Wärme, f den Querschnitt unseres Stabes, so ist die Wärmemenge, die notwendig ist, um denselben von 0 Grad auf θ Grad zu erwärmen, offenbar:

$$(80) \quad Q = \varepsilon \kappa f \int_{-\infty}^{+\infty} \theta \, dx.$$

Für θ haben wir hier die Temperatur zu nehmen, die der Stab zur Zeit $t = 0$ hatte, die also aus Gl. (80a) hervorgeht, wenn wir t gleich Null setzen. Wir setzen jedoch zunächst in (80) den allgemeinen Wert von θ (für $t > 0$) nach (80a) ein; da das Element der Integration eine Konstante ergibt, läßt sich also auch beim Übergange zu $t = 0$ nichts ändern.

Das nun auftretende Integral können wir vereinfachen, wenn wir das Aggregat $\frac{1}{4\pi\sqrt{t}}$ durch μ^2 bezeichnen. Dann wird $\frac{1}{\sqrt{t}} = 2\mu\sqrt{\pi}$ und das Integral (80) wird nach Einsetzen von (80a):

$$(81a) \quad Q = 2\varepsilon\kappa f A \sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx.$$

Das rechts stehende Integral läßt sich leicht auswerten; wir wollen es abkürzend für einen Moment gleich J setzen:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} d(\mu x) = \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} d\xi.$$

Daß wir hier statt μx die Abkürzung ξ gesetzt haben, ändert offenbar den Wert des Integrals J nicht im mindesten. Deshalb gilt ebenso:

$$J = \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi,$$

wo jetzt die Integrationsvariable mit ξ bezeichnet ist. Aus zweckmäßigkeit ist es nun, J^2 zu berechnen; dafür hat man:

$$J^2 = \frac{1}{\rho^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^2 e^{-\eta^2} d\eta = \frac{1}{\rho^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 \eta^2 e^{-\xi^2 - \eta^2} d\xi d\eta,$$

und in dieser Form kann man J^2 auffassen als ein über die ganze $\xi\eta$ -Ebene erstrecktes Integral. Führt man nun obere Polarkoordinaten $\{\rho, \varphi\}$ ein, so hat man:

$$\xi^2 + \eta^2 = \rho^2; \quad d\xi d\eta = \rho \, d\rho \, d\varphi.$$

und J^0 geht über in die Form:

$$J^0 = \frac{1}{\rho^0} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\rho^0 r} r dr d\rho,$$

die Integrationsgrenzen sind so bestimmt, daß wieder die ganze J_0 -Strom-
des Integrationsgebiet bildet. Die Ausführung der Integration über ρ
liefert 3.3; daher hat man jetzt stattdes:

$$J^0 = \frac{2\pi}{\rho^0} \int_0^{\infty} e^{-\rho^0 r} r dr = \frac{2\pi}{\rho^0} \int_0^{\infty} e^{-\rho^0 r} d(r^2) = \frac{2\pi}{\rho^0}.$$

D. h. aber:

$$J = \frac{2\pi Q}{\mu} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^0 r} dA.$$

Damit wird Gleichung (38a):

$$Q = 2\pi c f d k \gamma_n,$$

oder die Konstante A :

$$(39) \quad A = \frac{Q}{2\pi c f \gamma_n P_1},$$

d. h. proportional der im Aufgabepunkte erzeugten Wärmestrom Q .
Setzen wir diesen Wert A in (38a) ein, so erhalten wir die vollständige
Form unserer Lösung:

$$(39') \quad \theta = \frac{Q}{2\pi c f \gamma_n P_1} e^{-\frac{\rho^0}{2\sqrt{t}}},$$

Die Wirkung einer momentanen Einheitsquellens geht daraus hervor
mit $Q = 1$; diese Lösung nennt man wegen ihrer später hervorzuhebenden
Bedeutung auch wohl „Hauptlösung“.

Es ist wichtig, sich klar zu machen, daß die folgende Abänderung
dieser Lösung wieder ein Integral liefert. Wir ersetzen x durch $x - x_0$,
nehmen also eine Koordinatenverschiebung vor, oder anders ausgedrückt:
Wir erzeugen die Wärmestrom Q nicht mehr im Punkte $x = 0$, sondern
in $x = x_0$. Dann wird aus (39'):

$$(39'') \quad \theta = \frac{Q}{2\pi c f \gamma_n P_1} e^{-\frac{x-x_0}{2\sqrt{t}}},$$

und wenn man wirklich die Wärmequelle nicht am Zeit $t = 0$, sondern
zur Zeit $t = t'$ geschoben läßt, geht, wie man ohne Rechnung sofort sieht,
(39'') über in:

$$(39''') \quad \theta = \frac{Q}{2\pi c f \gamma_n P_1 (\gamma - t')} e^{-\frac{x-x_0}{2\sqrt{\gamma - t'}}},$$

Diese Lösung läßt sich leicht auf zwei und drei Dimensionen verallgemeinern. Wir setzen, ähnlich wie oben, im dreidimensionalen Falle voraussetzen an:

$$(102) \quad \theta = X(x, y) Y(z, t) Z(x, y).$$

d. h. suchen die Lösung als Produkt von Funktionen, die der Reihe nach nur von x und t , von y und z , von z und t abhängen. In die Diffgl. (81) eingesetzt, liefert dieser Ansatz:

$$2X \left(\frac{\partial X}{\partial x^2} Y Z + X \frac{\partial Y}{\partial y^2} Z + X Y \frac{\partial Z}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial X}{\partial t} Y Z + \frac{\partial Y}{\partial t} X Z + \frac{\partial Z}{\partial t} X Y,$$

oder:

$$Y Z \left(X^2 \frac{\partial X}{\partial x^2} - \frac{\partial X}{\partial t} \right) + X Z \left(X^2 \frac{\partial Y}{\partial y^2} - \frac{\partial Y}{\partial t} \right) + X Y \left(X^2 \frac{\partial Z}{\partial z^2} - \frac{\partial Z}{\partial t} \right) = 0.$$

Diese Gleichung kann erfüllt werden durch die Annahmen:

$$(103) \quad \begin{cases} X^2 \frac{\partial X}{\partial x^2} = \frac{\partial X}{\partial t}, \\ X^2 \frac{\partial Y}{\partial y^2} = \frac{\partial Y}{\partial t}, \\ X^2 \frac{\partial Z}{\partial z^2} = \frac{\partial Z}{\partial t}. \end{cases}$$

von denen jede die Diffgl. (80) der linearen Wärmebewegung ist, d. h. parallel der x -Achse, der y -Achse, senklich der z -Achse.

Wir können also für jede der Gleichungen (103) die oben untersuchte partielle Lösung (96a) nehmen:

$$(104) \quad \begin{cases} X = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4\kappa t}}, \\ Y = \frac{B}{\sqrt{t}} e^{-\frac{y^2}{4\kappa t}}, \\ Z = \frac{C}{\sqrt{t}} e^{-\frac{z^2}{4\kappa t}}, \end{cases}$$

und ihr Produkt stellt nach (102) eine Lösung der dreidimensionalen Gleichung (81) dar:

$$(105) \quad \theta = \frac{ABC}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{4\kappa t}}.$$

Die nach Analogie von (96) und (97) sofort verallgemeinert werden kann zu:

$$(106) \quad \theta = \frac{n}{(4 - \kappa)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{n^2 - n^2 \frac{x^2+y^2+z^2}{4\kappa t} + n^2 - n^2}.$$

Die Konstante $D = \frac{1}{4 - \kappa}$ steht natürlich auch wieder in einfachem Zusammenhang mit der zur Zeit $t = \tau$ im Punkte (x_0, y_0, z_0) vorliegenden

Wärmestrom Q . Wegen dieses Zusammenhangs kann man, wie hier also der leichte Beweis möglich ist, schreiben:

$$(105) \quad \vartheta = \frac{Q}{4\pi r^2 \sqrt{\pi \kappa t}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-\frac{r^2}{4\kappa t} - \frac{r^2}{4\kappa t}},$$

wobei $(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2 = r^2$ gesetzt wird.

Denn, wie sich die Lösung (78) durch (83) verallgemeinern läßt, so auch unsere ursprünglich betrachtete Lösung (99) und (100). Wir zeigen dies der Einfachheit halber nur bei (99); der dreidimensionalen Fall verhält sich ganz analog. Schreiben wir (99) unter Abkürzung aller überflüssiger Konstanten:

$$\frac{1}{\sqrt{t-t'}} e^{-\frac{r^2 + r'^2}{4\kappa(t-t')}},$$

so sieht man leicht, daß dies auch nach Multiplikation mit einer beliebigen Funktion f von x , eine Lösung bleibt. Auch eine Summe oder ein Integral derartiger Lösungen ist wieder ein Integral der Dgl. (81) bzw. (94). So erhält man aus der letzten Gleichung:

$$(106) \quad \vartheta = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x')}{\sqrt{t-t'}} e^{-\frac{r^2 + r'^2}{4\kappa(t-t')}} dx',$$

offenbar kann man auch noch mit einer Funktion f von t' in derselben Weise arbeiten, was hier nur angedeutet sei.

16. Differentialgleichung der linearen Wärmeleitung mit Berücksichtigung der zeitlichen Änderung; stationärer Zustand (Methode von Duhamel).

Wir wollen nun, nachdem wir spezielle Formen von Integralen kennen gelernt haben, zu Problemen der linearen Wärmeleitung übergehen, bei denen wir das allgemeine Integral bilden wollen. Die Dgl. (84)

$$(84) \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}$$

gilt allerdings nur in besonderen Fällen, nämlich wenn das Medium in Richtung der y - und z -Achsen unendlich ausgedehnt ist, oder, im Falle eines dünnen Stabes, wenn dessen Mantelfläche gegen Wärmeverluste adiabatisch isoliert ist. Ist dies nicht der Fall, so bedarf die Dgl. (84) einer Korrektur, die wir nunmehr aufbringen wollen. Schreiben wir (84) in der Form

$$\partial_t + \kappa \frac{\partial^2}{\partial x^2} = 1 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} dx,$$

so stellt $1 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} dx$ die in dem Volumenelement dx Sekunde umgesetzte Wärmemenge dar, und indem diese gleich $\kappa \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} dx$ gesetzt wurde, ist zum Ausdruck gebracht, daß sie ganz nur Temperaturschwächung dieses Volumens

elementes geschwind wird. Wenn aber Ableitung durch die Oberfläche des Stabes stattfindet, nämlich durch Strahlung, Leitung und Konvektion, so wird nicht die ganze erzeugte Menge $\lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} dx$ zur Temperaturerhöhung verwendet, sondern diese Menge vermindert um die pro Teilinheit von der Oberfläche des Volumenelementes abgegebene Wärmemenge. Wir wollen annehmen, daß die Volumenelemente sich gegenseitig keine Wärme austauschen mögen; dann kommt der Verlust nur durch den Teil der Oberfläche zustande, an dem das Volumenelement freiliegt, eben durch den Mantel. Ein Stück des Mantels von der Länge dx und der Umfangslänge p hat die Fläche $p \, dx$, und wenn wir wie früher das Newtonsche Abkühlungsgesetz verwenden, so ist bei äußerer Temperatur θ_a , die von dieser Fläche pro Sekunde abgestrahlte Menge:

$$h p \, dx (\theta - \theta_a).$$

(h ist die sogenannte Strahlungskonstante), welche eben von $\lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} dx$ abgeht; der Rest ruft die Temperaturerhöhung des Volumenelementes hervor. Wir schreiben also statt (98), wenn wir dx noch gleich $f \, dz$ setzen, wo f der Querschnitt des Stabes sein soll:

$$\kappa f \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} f \, dz = \lambda^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} f \, dz - h p (\theta - \theta_a) dz,$$

oder nach Division mit $\kappa f \, dz$:

$$(107) \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \lambda^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} - \frac{h p}{\kappa f} (\theta - \theta_a).$$

Indem wir hier, wie schon früher, $\theta - \theta_a$ einfach durch θ bezeichnen, was auf eine für alle Wesentliche konstante Nullpunktverschiebung der Temperaturwerte hinauskommt, und das positive Aggregat

$$(108) \quad \frac{h p}{\kappa f} = k',$$

wo k' die sog. „äußere Temperaturleitfähigkeit“ ist, einführen, gewinnt (107) die definitive Gestalt:

$$(109) \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \lambda^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} - k' \theta.$$

Die Integration dieser Gleichung ist übrigens durch eine einfache Substitution auf die der Gl. (86) zurückzuführen. Setzen wir nämlich:

$$(110) \quad \theta = e^{\eta z} \bar{\theta}(\eta, t),$$

wo η eine zu bestimmende Konstante ist, so folgt durch Einsetzen in (109):

$$\eta^2 \bar{\theta} + \frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial z^2} = \lambda^2 \frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial z^2} - k' \bar{\theta}.$$

Bestimmen wir jetzt η so, daß

$$(111) \quad \eta = -k'$$

ist, so geht die letzte Gleichung über in

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2},$$

d. h. eben in die Form der Gl. (66). Wir haben also, um das Integral der neuen Gleichung (109) zu erhalten, nur notwendig, das Integral von (66) mit $e^{-\gamma^2 x^2}$ zu multiplizieren.

Wir wollen im folgenden hauptsächlich solche Fälle behandeln, deren experimentelle Ausführung sich zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eignet.

Am einfachsten führt dazu, wiederum zu einer relativen Messung, die Methode von Desormes. Denken wir uns einen Stab von der Länge L an dem Ende ($x = 0$) dauernd auf der Temperatur θ_0 gehalten, am andern Ende ($x = L$) dagegen dauernd auf der Temperatur Null: die Außentemperatur, gegen die der Stab die Wärme abgibt, sei ebenfalls Null. Es stellt sich dann bald ein stationärer Zustand her, in dem das aus (108) durch Nullsetzen von $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ hervorgehende Gleichung gilt:

$$(110) \quad k^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - K \theta = 0.$$

Dara treten die Randbedingungen:

$$(111) \quad \theta(0) = \theta_0, \quad \theta(L) = 0.$$

Da (110) eine gewöhnliche Differentialgleichung, linear, homogen und mit konstanten Koeffizienten, ist, so integrieren wir mittels des oft benutzten Ansatzes:

$$(112) \quad \theta = e^{\gamma x}.$$

Darmit ergibt sich aus (110) zur Bestimmung von γ die Gleichung:

$$k^2 \gamma^2 - K = 0,$$

oder:

$$\gamma = \pm \sqrt{\frac{K}{k^2}}.$$

Also erhalten wir die beiden Integrale:

$$\theta_1 = e^{+\sqrt{K/k^2} x}, \quad \theta_2 = e^{-\sqrt{K/k^2} x},$$

die mit beliebigen Konstanten A und B multipliziert und addiert das allgemeine Integral der Gleichung (110) liefern:

$$(113) \quad \theta = A e^{+\sqrt{K/k^2} x} + B e^{-\sqrt{K/k^2} x}.$$

Die Konstanten A und B bestimmen sich durch die Randbedingungen. Diese lauten:

$$\theta(0) = \theta_0 = A + B,$$

$$\theta(L) = 0 = A e^{+\sqrt{K/k^2} L} + B e^{-\sqrt{K/k^2} L}.$$

und daraus folgen für A und B die Werte:

$$(116) \quad \begin{cases} A = -\theta_2 \frac{e^{-\sqrt{K}L} - e^{-\sqrt{K}L} + \sqrt{K}L}{\sqrt{K}(e^{-\sqrt{K}L} - 1) - \sqrt{K}L}, \\ B = +\theta_2 \frac{e^{-\sqrt{K}L} - e^{-\sqrt{K}L} + \sqrt{K}L}{\sqrt{K}(e^{-\sqrt{K}L} - 1) - \sqrt{K}L}. \end{cases}$$

Das allgemeine Integral (115) nimmt damit die Gestalt an:

$$\vartheta = \theta_2 \frac{e^{-\sqrt{K}L} - e^{-\sqrt{K}L} + \sqrt{K}L}{\sqrt{K}(e^{-\sqrt{K}L} - 1) - \sqrt{K}L}$$

oder, unter Einführung der hyperbolischen Funktion $\operatorname{Sh} x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$:

$$(117) \quad \vartheta = \theta_2 \frac{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} (L - a)}{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} L}.$$

Wendet man diesen Ausdruck auf drei äquidistante Stellen a_1, a_2, a_3 an, und beachtet man die Beziehung je zweier benachbarter Stellen mit d , so hat man aus (117):

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= \theta_2 \frac{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} (L - a_1)}{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} L}, \\ \vartheta_2 &= \theta_2 \frac{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} (L - a_2)}{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} L} = \theta_2 \frac{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} (L - a_1 - d)}{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} L}, \\ \vartheta_3 &= \theta_2 \frac{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} (L - a_3)}{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} L} = \theta_2 \frac{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} (L - a_1 - 2d)}{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} L}. \end{aligned}$$

Aus der Definition der hyperbolischen Funktionen folgt man leicht der $\operatorname{Sh}(x^2)$:

$$\operatorname{Sh} x + \operatorname{Sh} \beta = 2 \operatorname{Sh} \frac{x+\beta}{2} \operatorname{Ch} \frac{x-\beta}{2}.$$

Mit Hilfe dieses ergibt sich aus den obigen Gleichungen:

$$\vartheta_1 + \vartheta_3 = \frac{2\theta_2}{\operatorname{Sh} \sqrt{K/2} L} \operatorname{Ch} \left(\sqrt{\frac{K}{2}} (L - a_1 - d) \right) \operatorname{Ch} \left(\sqrt{\frac{K}{2}} d \right),$$

also endlich:

$$\frac{\vartheta_1 + \vartheta_3}{\vartheta_2} = \operatorname{Ch} \left(\sqrt{\frac{K}{2}} d \right) = \frac{e^{\sqrt{K/2} d} + e^{-\sqrt{K/2} d}}{2},$$

oder:

$$(118) \quad e^{\sqrt{K/2} d} + e^{-\sqrt{K/2} d} = \frac{\vartheta_1 + \vartheta_3}{\vartheta_2} = \bar{\vartheta}.$$

Daraus folgt unmittelbar:

$$(119) \quad \frac{K}{2} d^2 = \log \cosh \left[\frac{\bar{\vartheta}}{2} + \sqrt{\frac{\bar{\vartheta}^2}{4} - 1} \right] \cdot \theta_2$$

^{1) Vgl. z. B. Focke und Focke, Funktionsrechen, pag. 8.}

^{2) Da $\frac{K}{2} d^2$ positiv ist, kommt nur das +-Zeichen vor der Wurzel in Betracht.}

Durch Messung der drei Temperaturen θ_1 , θ_2 , θ_3 und der Länge l ergibt sich daraus sofort das Verhältnis $\frac{k}{\lambda^2}$ für den betreffenden Stab, z. B. einen Silberstab, d. h. das Verhältnis der äußeren und inneren Temperaturleitfähigkeit. Nimmt man ferner einen zweiten Stab gleicher Dimension, dem man (hier also durch Verwählen) die gleiche Oberflächenbeschaffenheit, d. h. denselben Wert von K erteilt, so ergibt sich aus dieser Messung $\frac{k}{\lambda^2}$, wo der Index 2 sich auf den zweiten Stab bezieht. Gehen wir das auf den ersten Stab bezüglichen Größen des Index 1, so ergibt sich das Verhältnis $\frac{k_1^2}{k_2^2}$, das nach Definition (85) gleich ist: $\left(\frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\rho_1 c_1}{\rho_2 c_2}\right)^2$. Folglich auch das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ der Wärmeleitfähigkeiten, wenn die Dichten und die spezifischen Wärmen bekannt sind. Die Leitvermögen konnten also durch diese Methode in relatives Maß, z. B. bezogen auf dasjenige des Silbers, gemessen werden.

Besonders einfach wird die obige Methode, wenn man den Stab so lang macht, daß der Quotient $\frac{e^{-1/2\sqrt{k\lambda^2}}}{e^{-1/2\sqrt{k_2\lambda_2^2}}}$ außerordentlich klein ist. Dann vereinfacht sich (117) zu:

$$(118) \quad \phi = \phi_0 e^{-1/2\sqrt{k\lambda^2}x}.$$

Mißt man an zwei verschiedenen Stellen x_1 und x_2 die Temperaturen θ_1 und θ_2 , so erhält man

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \left(\frac{e^{-1/2\sqrt{k\lambda^2}x_1}}{e^{-1/2\sqrt{k\lambda^2}x_2}}\right)^2,$$

oder, wenn man die Logarithmen nimmt:

$$\log \theta_1 - \log \theta_2 = (x_1 - x_2) \sqrt{k\lambda^2} \sqrt{2},$$

oder:

$$(119) \quad \frac{k}{\lambda^2} = \left(\frac{1}{x_1 - x_2}\right)^2 \log^2 \frac{\theta_1}{\theta_2}.$$

Dann verfährt man in derselben Weise mit einem gleichdimensionierten Stabe, dem man wieder dieselbe Oberflächenbeschaffenheit gibt, und erhält wie vorher die relativen Werte des Leitvermögens.

II. Lineare Wärmeleitung: Methode von Franz Hermann.

Neben der Despretischen Methode besteht man natürlich noch einer anderen Methode; wir wollen von solchen diejenige von Franz Hermann besprechen, die neben einer von Angström die erste exakte Methode zur Bestimmung von k^2 war.

Wir wollen das folgende Problem untersuchen: Ein Stab von der Länge l wird fest an zwei Stellen aufgehängt und an einem Ende erwärmt, bis der stationäre Zustand eingetreten ist. Dann wird die Wärme-

größe entbehrt und man beobachtet den allmählichen Ausgleich der Temperaturverteilung. Es ist nicht wesentlich, daß die endgültige Erwärmung bis zur Erreichung des stationären Zustandes herabsetzt; wir können auch allgemeinere sagen, daß dem Stabe durch Erwärmung an einem Ende eine bestimmte Temperaturverteilung zur Zeit $t = 0$ erteilt wird, die etwa durch $F(x)$ ausgedrückt werden kann, wo $F(x)$ eine gegebene Funktion von x ist.

Die Enden des Stabes sind völlig frei; es treten also an ihnen die Randbedingungen (87) hinzu. Da die nach innen gerichtete Normale an der Stelle $x = 0$ mit der positiven, an der Stelle $x = L$ dagegen mit der negativen x -Richtung übereinstimmt, lauten die an sichstellenden Bedingungen hier:

$$(122) \quad \begin{cases} \text{für } x = 0: & -\frac{\partial \theta}{\partial x} - h\theta = 0, \\ \text{für } x = L: & \frac{\partial \theta}{\partial x} + h\theta = 0. \end{cases}$$

Der Verlust, der durch die Endflächen entsteht, ist jedoch um so kleiner, je dünner der Stab ist, so daß wir den Koeffizienten h in den obigen Gleichungen für solche dünnen Stäbe außerordentlich Null setzen können. Nun mit diesem vereinfachten Problem wollen wir uns hier beschäftigen; das allgemeinere findet man z. B. in Kirchhoffs Vorlesungen über die Theorie der Wärme, pag. 80 H., behandelt.

Es fragt also, wenn wir zusammenfassen, folgendes mathematische Problem vor: Gesucht ist eine Funktion θ von x und t , die in dem Intervalle von $x = 0$ bis $x = L$ für alle Zeiten $t > 0$ die Differentialgleichung befriedigt:

$$(123a) \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - h^2 \theta,$$

an den Stellen $x = 0$ und $x = L$ die Bedingungen erfüllt:

$$(123b) \quad \begin{cases} \text{für } x = 0: & \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0, \\ \text{für } x = L: & \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0, \end{cases}$$

und endlich für $t = 0$ in eine gegebene Funktion $F(x)$ übergeht:

$$(123c) \quad \text{für } t = 0: \quad \theta(x) = F(x).$$

Aus dem allgemeinen Existenzbeweise wissen wir, daß, wenn überhaupt eine Lösung der Bedingungen existiert, es nur eine einzige gibt, da sie durch die gegebenen Daten völlig bestimmt ist.

Wir setzen zunächst an:

$$(124) \quad \theta = e^{-a^2 t} \varphi(x),$$

wo a^2 eine reelle, zu bestimmende Konstante ist; daß wir $-a^2$ negativ und nehmen, rechtfertigt sich durch die Überlegung, daß für $t > 0$ die

ausgleich der Temperaturdifferenzen erfolgt. Mit diesem Ansatz geht die Dgl. (158a) in die folgende für $\varphi(x)$ über:

$$(158) \quad \varphi''(x) + \lambda \varphi(x) = 0; \quad \lambda = \frac{x^2 - \beta^2}{l^2},$$

wo jetzt λ , wegen der unbekannten x^2 , eine unbekannte, zu bestimmende Konstante ist. Ohne Rücksicht auf die Grenzbedingungen (158b) wäre die allgemeine Lösung von (158) offenbar die folgende:

$$(158) \quad \varphi(x) = A_1 \cos \sqrt{\lambda} x + B_1 \sin \sqrt{\lambda} x.$$

Setzt man aber den Ansatz (154) in die Grenzbedingungen (158b) ein, so erhalten wir für $\varphi(x)$ die neuen Bedingungen:

$$(157) \quad \varphi'(0) = \varphi'(L) = 0.$$

Das liefert nun, mit (158) kombiniert, folgendes: Für $x = 0$ folgt:

$$B_1 \sqrt{\lambda} = 0,$$

was durch die Annahme $B_1 = 0$ erfüllt werden kann (Die andere Annahme $\lambda = 0$ würde die triviale Lösung 0 liefern, die wir stets ausschließen); Dgl. (158) wird demnach:

$$(158a) \quad \varphi(x) = A_1 \cos \sqrt{\lambda} x.$$

Jetzt liefert die gleiche Bedingung (157) die Gleichung:

$$\varphi'(L) = 0 = -A_1 \sqrt{\lambda} \sin \sqrt{\lambda} L,$$

und dies läßt sich, wenn wieder der triviale Fall ausgeschlossen wird, durch die Annahme erfüllen:

$$(158) \quad \sqrt{\lambda} L = r\pi; \quad r = 0, 1, 2, \dots, \infty).$$

Es gibt also eine unendliche Anzahl möglicher Funktionen für $\varphi(x)$, die wir jetzt durch $\varphi_r(x)$ bezeichnen und die die „Eigenfunktionen“ des oben diskutierten Randwertproblems sind; dazugehört gibt es unendlich viele Werte von λ , die sogenannten „Eigenwerte“ λ_r :

$$(158) \quad \lambda_r = \frac{r^2 \pi^2}{L^2}; \quad (r = 0, 1, 2, \dots, \infty),$$

wodurch sich nach (152) eine unendliche Folge von Werten u_r ergibt:

$$(158) \quad u_r = \frac{\beta^2 r^2 \pi^2}{L^2} + \beta^2; \quad (r = 0, 1, \dots, \infty).$$

Schreiben wir in (158a) jetzt λ statt λ_r , so erhalten wir die Eigenfunktionen:

$$(151) \quad \varphi_r(x) = A_r \cos \frac{r\pi x}{L}; \quad (r = 0, 1, \dots, \infty).$$

Wir erhalten also nach (154) eine partikuläre Lösung θ_r unseres Problems:

$$(156) \quad \theta_r = e^{-\sqrt{\lambda_r} x} \varphi_r(x) = A_r e^{-\pi^2 r^2 \frac{x}{L^2}} \cos \frac{r\pi x}{L}.$$

und, indem wir addieren, die allgemeine Lösung mit unendlich vielen willkürlichen Konstanten:

$$(123) \quad \theta = \sum_{r=0}^{\infty} \theta_r = e^{-Kt} \sum_{r=0}^{\infty} A_r e^{-\frac{K^2 r^2}{l^2} t} \cos \frac{r\pi x}{l}.$$

Setzen wir darin die Zeit $t=0$, so müssen die Konstanten A_r so bestimmt werden, daß Gl. (123a) erfüllt wird, also muß gelten:

$$(124) \quad F(x) = \sum_{r=0}^{\infty} A_r \cos \frac{r\pi x}{l}.$$

Damit sind wir wieder auf das Problem gestellt, eine willkürliche Funktion $F(x)$ nach Eigenfunktionen zu entwickeln. Wir wollen indessen an dieser Stelle darauf nicht näher eingehen, da es bei der Fourierschen Methode nicht erforderlich wird, sondern wir wollen uns fragen, welche Gewähr bei beliebiger Konstantenbestimmung die Lösung (123) nach Verlauf so großer Zeit annimmt, daß wir uns auf die ersten Glieder beschränken dürfen. Daß dies überhaupt der Fall sein wird, erkennt man leicht durch Betrachtung des Faktors $e^{-\frac{K^2 r^2}{l^2} t}$, der mit wachsender Zeit stark sinkt, und zwar um so stärker, je größer r , d. h. die Ordnungszahl des betrachteten Gliedes ist. Es ist also sicher nach hinreichend langer Zeit möglich, Gl. (123) folgendermaßen abzukürzen:

$$(125) \quad \theta = e^{-Kt} \left\{ A_0 + A_1 e^{-\frac{K^2}{l^2} t} \cos \frac{\pi x}{l} \right\},$$

und diese Gleichung wenden wir auf den Anfangsquerschnitt ($x=0$) und den Endquerschnitt ($x=l$) an. Dies liefert:

$$\theta(0) = e^{-Kt} \left\{ A_0 + A_1 e^{-\frac{K^2}{l^2} t} \right\},$$

$$\theta(l) = e^{-Kt} \left\{ A_0 - A_1 e^{-\frac{K^2}{l^2} t} \right\},$$

und wenn wir die halbe Summe und Differenz bilden:

$$(126) \quad \begin{cases} \frac{\theta(0) + \theta(l)}{2} = A_0 e^{-Kt}, \\ \frac{\theta(0) - \theta(l)}{2} = A_1 e^{-\left(K + \frac{K^2}{l^2} t\right)}, \end{cases}$$

d. h. beide Ausdrücke stellen sich in ihrer zeitlichen Abhängigkeit als reine Exponentialfunktionen dar. Bezeichnen wir die Klammerhalb $\frac{\theta(0) + \theta(l)}{2}$ mit $\bar{\theta}$, $\frac{\theta(0) - \theta(l)}{2}$ mit $\bar{\theta}'$, und logarithmieren, so folgt:

$$(127) \quad \begin{cases} \log \bar{\theta} = \log A_0 - Kt, \\ \log \bar{\theta}' = \log A_1 - \left(K + \frac{K^2}{l^2} t\right)t. \end{cases}$$

Trägt man in einem Koordinatensystem $\lg \bar{\theta}$ bzw. $\lg \bar{\theta}'$ als Ordinaten und die Zeit t als Abszisse auf, so erkennt man den Verlauf der Temperatur, von dem ab die Beschreibung auf zwei Glieder gestattet ist, daraus, daß in diesem Koordinatensystem die Gl. (180) gerade Linien darstellen. Die Steigung der ersten Geraden liefert also K , die äußere Temperaturleitfähigkeit, dann folgt aus der zweiten K' , das innere Temperaturleitvermögen, und damit aus der spezifischen Wärme c und der Dichte ρ die Wärmeleitfähigkeit λ .

Es sei noch bemerkt, daß die Lösung (180), auch in der speziellen Form (184), nur dann einen Sinn hat, wenn die unendliche Reihe konvergiert. Darauf gehen wir zunächst nicht ein, sondern setzen die Konvergenz als gesichert voraus.

12. Lineare Wärmeleitung: Temperaturschwellen.

Wir haben bisher bei unserem Ansatz zur Lösung der Gleichung der linearen Wärmeleitung

$$\theta = e^{at} \cdot q(x)$$

nur reelle Werte von a in Betracht gezogen, was dadurch zum Ausdruck gebracht wurde, daß wir $a = -\alpha^2$ setzten, wie z. B. in der vorhergehenden Nummer. Wir wollen jetzt auch imaginäre Werte von a in Betracht ziehen, und setzen deshalb:

$$a = \beta i,$$

so daß wir anstelle des Ansatzes versuchen werden:

$$(180') \quad \theta = e^{at} q(\beta t).$$

Die physikalische Bedeutung desselben ist leicht festzustellen. Denn da die Differentialgleichung reelle Koeffizienten hat, so kann das Auftreten des Integrals in komplexer Form nur den Sinn haben, daß sowohl der reelle, als auch der imaginäre Teil für sich Integrale sind. Wir weisen im folgenden immer den reellen Teil von (180'), also, wenn der reelle Teil von $q(x)$ durch $R(x)$ und der imaginäre durch $I(x)$ bezeichnet werden, den Ausdruck:

$$(180'') \quad R(x) \cos \beta t + I(x) \sin \beta t.$$

Das heißt aber offenbar, daß an jeder beliebigen Stelle die Temperatur eine periodische Funktion der Zeit ist. Die Größe β mißt die Frequenz, d. h. die Schwingungszahl in Sec. Schwingen, so daß Schwingungszahl n und Schwingungsdauer T folgendermaßen mit β zusammenhängen:

$$(181) \quad \left\{ \begin{array}{l} n = \frac{\beta}{2\pi}, \\ T = \frac{1}{n} = \frac{2\pi}{\beta}. \end{array} \right.$$

Wir können einen derartigen Vorgang dadurch erzeugen, daß wir z. B. das eine Ende eines bei aufgetragenen Stabes abwechselnd erwärmen und abkühlen, so daß die ganze Periode dieses Prozesses T beträgt. Wir setzen nun den Ansatz (137) mit Einführung von T nach (138) in die Diffgl. (136) ein. Dann folgt sofort für $\varphi(x)$ die Differentialgleichung:

$$(140) \quad \varphi''(x) - \dots - p \frac{k + \frac{2\pi i}{T}}{p} \varphi(x) = 0.$$

Hier setzen wir wie gewöhnlich zur Lösung an: $\varphi(x) = e^{ix}$, wo p eine genügend zu bestimmende Konstante ist, und finden für p :

$$(141) \quad p^2 = \frac{k + \frac{2\pi i}{T}}{p},$$

so daß wir für $\varphi(x)$ die beiden Lösungen erhalten:

$$(142) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_1(x) = e^{-\frac{1}{2} \sqrt{k + \frac{2\pi i}{T}} x}, \\ \varphi_2(x) = e^{-\frac{1}{2} \sqrt{k + \frac{2\pi i}{T}} x}. \end{array} \right.$$

Die Form der Exponenten ist sehr un bequem, insofern dort eine Wurzel aus einem komplexen Ausdruck vorkommt. Wir wollen den reellen und imaginären Teil des Exponenten wirklich bilden. Wir setzen zu dem Zweck:

$$(143) \quad \sqrt{k + \frac{2\pi i}{T}} = \gamma + \delta i,$$

oder aufgelöst und getrennt:

$$(144) \quad k = \gamma^2 - \delta^2, \quad \frac{2}{T} = \gamma \delta.$$

Zu beachten ist zunächst, daß wegen der ersten Gl. (144) $\gamma^2 > \delta^2$, d. h. $|\gamma| > |\delta|$ ist, und wegen der zweiten γ und δ das gleiche Vorzeichen haben müssen. Setzen wir $\delta = \frac{2}{\gamma T}$ in die erste Gl. (144) ein, so folgt für γ die quadratische Gleichung:

$$\gamma^4 - k' \gamma^2 = \frac{4}{T^2},$$

woraus für γ und damit für δ folgt:

$$(145) \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma = \pm \sqrt{\frac{k'}{2} \pm \sqrt{\frac{k'^2}{4} + \frac{4}{T^2}}}, \\ \delta = \pm \frac{\frac{2}{T}}{\sqrt{\frac{k'}{2} \pm \sqrt{\frac{k'^2}{4} + \frac{4}{T^2}}}}. \end{array} \right.$$

Zunächst sieht man leicht, daß von der inneren Wurzel nur die Pluszeichen genommen werden darf, da sonst γ und δ komplex werden

wurden, was nach dieser Definition ausgeschlossen ist. Vor der ersten Wurzel hat jedoch für beide Größen entweder das Pluszeichen oder das Minuszeichen zu gelten, da y und δ gleichen Vorzeichen haben müssen. Welches von beiden wir wählen, ist gleichgültig; entscheiden wir uns z. B. für das positive, so daß y und δ beide positiv ausfallen, so folgt für beide Größen der endgültige Wert:

$$(146) \quad \begin{cases} y = \sqrt{\frac{k}{\lambda}} + \sqrt{\frac{k^2}{\lambda^2} + \frac{\lambda^2}{4}}, \\ \delta = \frac{\pi}{\tau} \sqrt{\frac{k}{\lambda}} + \frac{1}{\sqrt{\frac{k^2}{\lambda^2} + \frac{\lambda^2}{4}}}. \end{cases}$$

und damit wird (142):

$$(147) \quad \begin{cases} \varphi_1(x) = e^{\frac{\tau}{2}x} e^{\frac{\delta}{2}x}, \\ \varphi_2(x) = e^{-\frac{\tau}{2}x} e^{-\frac{\delta}{2}x}. \end{cases}$$

Hätten wir y und δ beide negativ gewählt, so würden sich einfach $\varphi_1(x)$ und $\varphi_2(x)$ vertauscht haben. Setzen wir nun (147) in (138) ein, so folgen die beiden partikulären Lösungen unserer Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= e^{-(\frac{\tau}{2} + \frac{\delta}{2})x} e^{\frac{\tau}{2}t}, \\ \theta_2 &= e^{-(\frac{\tau}{2} - \frac{\delta}{2})x} e^{-\frac{\tau}{2}t}. \end{aligned}$$

Von diesen können wir nur die zweite verwenden. Denn bei der ersten steigt mit wachsendem x die Temperatur langs der Stäbe an (und zwar schließlich über jeden endlichen Wert hinaus, wenn die Länge L des Stabes unbegrenzt zunimmt), was unserer Versuchsanordnung gemäß nicht möglich ist. Wir beschränken uns daher auf das zweite Integral, das wir einfach θ nennen:

$$\theta = e^{-\frac{\tau}{2}x} e^{(\frac{\tau}{2}t - \frac{\delta}{2}x)}.$$

oder bei Beschränkung auf den realen Teil, den wir ja eigentlich meinen, und nach Multiplikation mit einer beliebigen Konstanten:

$$(148) \quad \theta = A e^{-\frac{\tau}{2}x} \cos \left[\frac{\tau}{2}t - \frac{\delta}{2}x \right].$$

Die physikalische Bedeutung dieser Gleichung gilt es nun klarzustellen.

Kurzleitet zeigt der Faktor $e^{-\frac{\tau}{2}x}$ an, daß die Temperatur mit wachsendem x immer kleiner und kleiner wird; diese Gleichung stellt also eine räumliche Dämpfung des Vorganges dar. Der Kosinus erhält im Argument sowohl t als auch x , d. h. das zweite Glied stellt einen räumlich und zeitlich periodischen Vorgang dar, andern ausgedrückt: eine Welle,

und zwar offenbar eine solche, die sich nach der Richtung der positiven x fortpflanzt. Wir haben also das Resultat: „Wenn an dem einen Ende eines sehr langen Stabes ein periodisches Temperaturwechsel erzeugt wird, so pflanzt sich dieser in Form von stündlich gedämpften Temperaturwellen durch den Stab fort.“

Bestimmen wir zunächst die Wellenlänge λ des Vorganges, d. h. die stündliche Periode. Diese ergibt sich nach (140) zu:

$$(140) \quad \lambda = \frac{2\pi h}{\gamma},$$

wo δ durch (140) bestimmt ist.

Um die Fortbewegungsgeschwindigkeit v der Fortpflanzung zu bestimmen, setzen wir den Nenner in die Form: von $C \left(1 - \frac{v}{T}\right)$. Das gibt nach (140):

$$\delta = A e^{-\frac{1}{2}x} \cos \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{\delta T}{2v} x \right);$$

durch folgt für v :

$$(141) \quad v = \frac{2\pi h}{T\delta},$$

was gemäß (140) gleich $\frac{\lambda}{T}$ ist, — die bekannte Relation, die für alle Wellenbewegungen gilt.

Um nun einen Überblick über das Quantitative der Erscheinung zu bekommen, der durch die komplizierte Form (140) von y und δ ausdruckt wird, wollen wir die Sache zunächst dadurch vereinfachen, daß wir die äußere Wärmeabfuhr k' gleich Null annehmen, wodurch γ vereinfacht, also nach (140) die stündliche Dämpfung vergrößert wird, was ja auch unmittelbar plausibel ist. Denn ein von vornherein gegebenes Material, das eine stündliche Dämpfung beizubehalten muß, liegt ja offenbar in der stündlichen Wärmeabfuhr des Stabes. Wir sehen aber, daß auch für $k' = 0$ die Dämpfung kleinerwegs verschwindet, also noch einen andern Grund haben muß. Diesen eben finden wir, wenn wir $k' = 0$ setzen. Dann ist nach (140) für γ und δ :

$$(142) \quad \gamma = \delta = \sqrt{\frac{\pi}{T}},$$

und damit werden Wellenlänge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit:

$$(143) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda = 2\pi h \sqrt{\frac{T}{\pi}} = 2h \sqrt{\pi T}, \\ v = \frac{2\pi h}{T} \sqrt{\frac{T}{\pi}} = 2h \sqrt{\frac{\pi}{T}}. \end{array} \right.$$

Für den Koeffizienten der stündlichen Dämpfung ergibt sich:

$$(144) \quad \frac{\delta}{\lambda} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{T}}.$$

Man erkennt daraus Folgendes (und das gilt auch noch ungeändert, wenn die äußere Wärmeleitung nicht vernachlässigt wird): Die räumliche Dämpfung der Wellen ist um so kleiner, je größer die Periode ist. Unter gleichen Umständen dringt also die Welle mit derjenigen Periode am weitesten in den Stahl ein, die die längste ist.

Unsere Lösung (148) entspricht dem Zustande, daß an dem Stahlende $x = 0$ eine Temperaturschwängung θ von $\frac{2\pi\gamma}{T}$ erzeugt wird, d. h. eine rein harmonische Schwingung. Wenn man jedoch, wie vorher geschildert, mit Hilfe einer Flamme erwärmt und abkühlt, so wird man es im allgemeinen nicht mit einer rein harmonischen, sondern allgemein mit einer periodischen Funktion von der Periode T zu tun haben. Diese läßt sich aufbauen als aus mehreren übereinandergelegerten harmonischen Schwingungen bestehend mit den Perioden $T, T/2, T/3, T/4, \dots, T/r$ usw. Bezeichnet man die Periode der r -ten Schwingung T/r mit T_r , so wurde nach (118) dieser die Lösung entsprechen, wenn man dort überall den Index r einträgt:

$$(154) \quad \theta_r = A_r e^{-\frac{\gamma_r x}{\sqrt{T_r}}} \cos \left(\frac{2\pi x}{T_r} - \frac{2\pi}{T_r} t \right),$$

wo gemäß (161) γ_r und A_r definiert werden durch:

$$(155) \quad \gamma_r = A_r = \sqrt{\frac{\lambda}{T_r}} = \sqrt{\frac{\lambda}{T}} = r \sqrt{\frac{\lambda}{T}} = r \gamma.$$

Deshalb können wir (154) schreiben:

$$\theta_r = A_r e^{-\frac{r\gamma x}{\sqrt{T}}} \cos \left(\frac{2\pi x}{T_r} - \frac{2\pi}{T_r} t \right),$$

und wenn wir eine unendliche Summe von demartigen Ausdrücken bilden, so folgt die allgemeine Lösung:

$$(156) \quad \theta = \sum_r \theta_r = \sum_r A_r e^{-\frac{r\gamma x}{\sqrt{T}}} \cos \left(\frac{2\pi x}{T_r} - \frac{2\pi}{T_r} t \right).$$

Diese entspricht der Annahme, daß die künstlich erzeugte Temperaturschwingung bei $x = 0$ den Wert hat:

$$(157) \quad \theta_{x=0} = f(t) = \sum_r A_r \cos \frac{2\pi}{T_r} t.$$

Die Koeffizienten A_r sind so zu bestimmen, daß diese Gleichung erfüllt ist. Voraussetzung ist dabei natürlich wieder die Konvergenz der Reihe überhaupt.

In großer Entfernung von der Erregungsstelle genügt nach dem Vorhergehenden wenige Glieder der Reihe, um den Zustand auszudrücken. Dies liegt an der starken Abnahme des Exponentialgliedes mit zunehmender

der Schwingungszahl; schließlich wird man nur noch das erste Glied mit der größten Periode T zu berücksichtigen haben. Das ist nur ein anderer Ausdruck dafür, daß die Welle mit der längsten Periode am weitesten dringt.

Denn läßt sich sehr schön an der Erde selbst nachweisen, die an ihrer Oberfläche im wesentlichen zwei periodische Bewegungen erfährt, die eine durch den Wechsel der Jahreszeiten, die andere durch den Wechsel von Tag und Nacht. Nehmen wir die Zeit in Tagen, so ist die lange Periode T_1 gleich 365 Tagen, die kurze T_2 gleich 1 Tag. Die Dämpfungskoeffizienten dieser beiden Wellen verhalten sich nach (185) wie

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{1}{365}} = \frac{1}{19}.$$

D. h. die jährliche Temperaturschwankung dringt 19mal so tief in das Erdinnere ein, als die tägliche; aus den Beobachtungen⁷⁾ hat sich ergeben, daß bei uns die erste in einer Tiefe von 17 Metern, die zweite in einer solchen von 1 Meter aufhört erkennbar zu sein, was also sehr gut mit der Theorie stimmt.

Für das Verhältnis der Wellenlängen und Fortpflanzungsgeschwindigkeiten haben wir nach (183) und (184):

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{365} = 19,$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{1}{365}} = \frac{1}{19},$$

was gleichfalls gut mit der Beobachtung übereinstimmt.

Erfährt es noch, daß auf der Beobachtung von Temperaturwellen in einem Stein die vorher erwähnte Methode von Angström zur Messung der Leitfähigkeit beruht, auf die wir hier nicht weiter eingehen.

18. Entwicklung willkürlicher Funktionen nach Eigenfunktionen.

In Nummer 11 sind wir in Gl. (184) auf das Problem gestossen, die Koeffizienten A_n so zu bestimmen, daß die Gleichung erfüllt ist:

$$(186) \quad F(x) = C \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \frac{n\pi x}{L}.$$

Aus besonders, gleich hervorzuhebenden Gründen haben wir hier noch eine Konstante C hinzugefügt, was ja offensichtlich erlaubt ist, weil dadurch nur die Bedeutung der Koeffizienten A_n geändert wird.

Wie schon im ersten Bande betont wurde (pag. 616), liegt die Schwierigkeit nicht in der korrekten Bestimmung der Koeffizienten, sondern im Nachweise, daß die so gebildete Reihe konvergiert. Die Koeffi-

⁷⁾ Nach Messungen von Fourier in der Nähe von Billberg. Vgl. dazu: W. Thomson, *Meth. u. phys. papers*, Bd. III, pag. 391 B.

denen A_n lassen sich, wie im ersten Bande bereits ausführlich besprochen, und wie durch eine leichte Rechnung folgt, mittels folgender Eigenschaften der Eigenfunktionen bestimmen. Es ist:

$$C^n \int_0^L \cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{p\pi x}{L} dx = 0, \quad (p \neq n),$$

und

$$C^n \int_0^L \cos^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{CL}{2}.$$

Also, wenn wir $C = \sqrt{\frac{L}{2}}$ setzen und als „normierte“ Eigenfunktionen $\varphi_n(x)$ in Zukunft $\sqrt{\frac{L}{2}} \cos \frac{n\pi x}{L}$ bezeichnen, wenn $r = 0$, so haben wir allgemein geschrieben:

$$(183) \quad \begin{cases} \int_0^L \varphi_n(x) \varphi_p(x) dx = 0, \\ \int_0^L \varphi_n^2(x) dx = 1. \end{cases}$$

Der Fall $r = 0$ bedarf besonderer Beachtung, da $\cos \frac{0\pi x}{L}$ hier offenbar gleich 1 ist; zur Erfüllung der zweiten Gl. (183) hat man daher zu setzen: $\varphi_0(x) = \sqrt{\frac{L}{2}}$. Wir haben also das folgende „normierte“ System der Eigenfunktionen:

$$(184) \quad \begin{cases} \varphi_n(x) = \sqrt{\frac{L}{2}} \cos \frac{n\pi x}{L}, \\ \varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{cases}$$

Der Koeffizient A_n in (184) bestimmt sich nun demzufolge, daß wir (184) mit $\varphi_n(x) dx = \sqrt{\frac{L}{2}} \cos \frac{n\pi x}{L} dx$ multiplizieren und über das Grundgebiet von 0 bis L integrieren. Das liefert:

$$\sqrt{\frac{L}{2}} \int_0^L F(x) \cos \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{1}{2} \int_0^L \sum_{p=0}^{\infty} A_p \cos \frac{p\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx,$$

oder, wenn wir auf der rechten Seite die Reihenfolge von Integration und Summation vertauschen, was voraussetzt, daß die Reihe (184) gleichmäßig konvergent ist:

$$\sqrt{\frac{L}{2}} \int_0^L F(x) \cos \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{\infty} A_p \int_0^L \cos \frac{p\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx,$$

und es gilt nach (133) gerade A_n , so daß wir haben:

$$(144) \quad A_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L F(x) \cos \frac{n\pi x}{L} dx = \int_0^1 F(x) \varphi_n(x) dx.$$

Für $n=0$ wird $\varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}$ und an Stelle des Faktors $\sqrt{\frac{2}{L}}$ tritt $\frac{1}{\sqrt{L}}$, so daß für das erste Glied einfach folgt:

$$(144a) \quad A_0 = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_0^L F(x) dx.$$

Es handelt sich nun um die Konvergenz der mit diesen Koeffizienten gebildeten Reihe (134). Diese wird am einfachsten nachgewiesen, indem man zu einer Integralgleichung übergeht. Nun haben wir dieses Problem aber bereits völlig erledigt, bei Gelegenheit der Betrachtungen eines Stabes, dessen Enden fest sind. Dort traten nämlich, wie in den Nummern 133 und 134 des ersten Bandes ausgedrückt worden ist, ebenfalls die Eigenfunktionen $\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi x}{L}$ (S. (81), pag. 681) auf, und es lag auch dort das Problem vor, eine gegebene Funktion $F(x)$ nach diesen Eigenfunktionen zu entwickeln. Der einzige Unterschied besteht darin, daß wir dort die Länge $L=1$ gewählt hatten, was offenbar unvernünftig ist. Wir können jedoch die Resultate unserer dortigen Betrachtungen übernehmen, daß in der Tat für unser Problem die Entwicklung (134) gültig ist, vorausgesetzt, daß $F(x)$ stetig ist, die Randbedingungen erfüllt und stetige erste und stückweise stetige zweite Ableitungen besitzt. Von allen diesen Bedingungen kann man sich nachträglich auch beheben; vgl. über diese weitergehenden Resultate z. B. Koeper, Integralgleichungen, pag. 30 ff.

Würde statt der Randbedingung $\frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0$ an beiden Enden die Bedingung $\varphi = 0$ vorgelegen haben, so wären die Eigenfunktionen dieses Problems gewesen:

$$\varphi_p(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{p\pi x}{L}, \quad (p = 1, 2, \dots, \infty)$$

und das dann vorliegende Entwicklungsgesetz ist völlig identisch mit dem, das bei der schwingenden Saite auftritt und auf pag. 61 ff. des ersten Bandes völlig erledigt ist, so weit die zu entwickelnde Funktion die oben genannten Eigenschaften besitzt. Auf die komplizierteren Randbedingungen gehen wir hier nicht ein, das Leser betreffs dieser eine mathematische Aufgabe wieder auf das schon genannte Buch von Koeper verweisend.

14. Das Fouriersche Integral.

In den speziellen bisher betrachteten Fällen war eine Funktion im Intervall $0 \leq x \leq L$ zu entwickeln in eine der folgenden Weise:

$$F(x) = \sum_{r=1}^{+\infty} A_r \sin \frac{r\pi x}{L} ,$$

$$F(x) = \sum_{r=1}^{+\infty} B_r \cos \frac{r\pi x}{L} ,$$

wobei wir den Normierungsfaktor $G = \sqrt{\frac{1}{L}}$, der aus jetzt nicht interessiert, wieder gestrichen haben. Im allgemeinen wird es jedoch nicht möglich sein, eine gegebene Funktion stets in eine Sinus- oder Kosinusreihe zu entwickeln, sondern nur in eine gemischte Reihe. Es wird daher im allgemeinen das folgende Problem vorliegen:

$$(11) \quad F(x) = \sum_{r=1}^{+\infty} A_r \sin \frac{r\pi x}{L} + B_0 + \sum_{r=1}^{+\infty} B_r \cos \frac{r\pi x}{L} .$$

Eine Funktion, die durch eine solche Reihe dargestellt wird, ist natürlich auch periodisch, da jedes Glied der Reihe es ist. Die Periode ist offenbar gleich $2L$, weil jedes Glied, wenn x um $2L$ vergrößert wird, wieder denselben Wert annimmt. Also gilt:

$$F(x + 2L) = F(x) .$$

Die Koeffizienten bestimmen sich wegen der Orthogonalitäts-eigenschaft von $\sin \frac{r\pi x}{L}$ und $\cos \frac{s\pi x}{L}$ (die nicht constant sind) so:

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_r = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} F(x) \sin \frac{r\pi x}{L} dx , \\ B_r = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} F(x) \cos \frac{r\pi x}{L} dx , \\ B_0 = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(x) dx . \end{array} \right.$$

Daß wir hier die Integrationsvariable x statt u gewählt haben, ist offenbar gleichgültig. Setzen wir (12) in (11) ein, so folgt:

$$\begin{aligned} F(x) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(x) dx + \frac{1}{L} \sum_{r=1}^{+\infty} & \left[\int_{-L}^{+L} F(x) \sin \frac{r\pi x}{L} dx \sin \frac{r\pi x}{L} \right. \\ & \left. + \int_{-L}^{+L} F(x) \cos \frac{r\pi x}{L} dx \cos \frac{r\pi x}{L} \right] ; \end{aligned}$$

diese Gleichung kann geschrieben werden:

$$F(x) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(\alpha) d\alpha + \frac{1}{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \int_{-L}^{+L} F(\alpha) d\alpha \left[\cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi L}{L} + \cos \frac{n\pi L}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} \right],$$

oder endlich:

$$(155) \quad F(x) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(\alpha) d\alpha + \frac{1}{L} \sum_{n=1}^{+\infty} \int_{-L}^{+L} F(\alpha) \cos \frac{n\pi}{L} (x - \alpha) d\alpha.$$

An diese Form wollen wir die Frage anschließen, was aus dieser Gleichung wird, wenn wir L unendlich groß werden lassen, d. h. wenn die Stäbchen und damit die Periode der Funktion $F(\alpha)$ unendlich groß wird. Nehmen wir:

$$(156) \quad \frac{n\pi}{L} = \sigma,$$

so wird wegen des unendlich groß werdenden L das eigentlich stetige σ in der Grenze als stetig variabel zu betrachten sein, und es ist offenbar:

$$(157) \quad d\sigma = \frac{(n+1)\pi}{L} - \frac{n\pi}{L} = \frac{\pi}{L},$$

so daß $\frac{1}{L} = \frac{1}{\pi} d\sigma$ wird. Wenn nun $\int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha) d\alpha$ einen endlichen Wert hat,

so wird das erste Glied des $\frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} F(\alpha) d\alpha$ dem Werte Null zustreben, und es folgt dann die Integraldarstellung von $F(x)$:

$$(158) \quad F(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha) \cos \sigma (x - \alpha) d\alpha.$$

Denn Gleichung nennt man das Fouriersche Integral, und es ist von einer Periodizität der Funktion $F(x)$ dabei keine Rede mehr, die doch bei der Darstellung (144) als Fouriersche Reihe natürlich vorausgesetzt werden mußte.

Die gegebene Herleitung ist keineswegs ein strenger Beweis für das Fouriersche Integral, bei dem vor allem Diagram die Ausführung der Grenzübergänge genau untersucht werden muß. Darauf gehen wir hier nicht ein.⁵⁾

18. Wärmehleitung in einem unendlich langen Stab.

Wenn der wärmeleitende Stab, wie wir jetzt voraussetzen wollen, unendlich lang ist, verschwinden die Grenzbedingungen und es sind ledig-

⁵⁾ Vgl. z. B. Hermann Weber, *Partielle Differentialgleichungen*, 2. Aufl., Bd. I, pag. 468.

lich die Differentialgleichung und der Anfangswert gegeben, wodurch alles bestimmt sein muß:

$$\vartheta(0) = P(x)$$

Wir wollen annehmen, daß zur Zeit $t = 0$:

$$\vartheta(x) = P(x)$$

sein soll, und es handelt sich nun darum, ϑ als Funktion von t und x zu bestimmen.

Wir gehen von unserem alten Ansatz aus:

$$\vartheta = e^{-i\pi t} e^{-i\pi x} \varphi(x),$$

den wir hier nur noch $e^{-i\pi t}$ zugefügt haben, was offenbar eines Wesentlichen ist, sondern nur aus Bequemlichkeitsgründen gescheht, da die spätere Formel etwas einfacher werden. Einsetzen in die Dgl. (144) liefert:

$$\varphi''(x) + \frac{\pi^2}{x^2} \varphi(x) = 0,$$

deren particuläre Lösungen

$$\cos \frac{\pi}{2} x \quad \text{und} \quad \sin \frac{\pi}{2} x$$

sind. Decken wir nun jede dieser beiden particulären Lösungen mit einer beliebigen Funktion $A\left(\frac{\pi}{2}\right)$ und $B\left(\frac{\pi}{2}\right)$ von x multipliziert, so erhalten wir eine spezielle Lösung für ϑ :

$$\vartheta_0 = e^{-i\pi t} e^{-i\pi x} \left\{ A\left(\frac{\pi}{2}\right) \cos \frac{\pi}{2} x + B\left(\frac{\pi}{2}\right) \sin \frac{\pi}{2} x \right\},$$

oder, wenn für $\frac{\pi}{2}$ der Kern halber x , x^2 also gleich $k^2 x^2$ gesetzt wird:

$$(147) \quad \vartheta_0 = e^{-i\pi t} e^{-i\pi x} \{ A(x) \cos x + B(x) \sin x \},$$

und durch Bildung eines unendlichen Summen aus einer Integralgleichung artiger Ausdrücke finden wir das allgemeine Integral:

$$(148) \quad \vartheta = e^{-i\pi t} \int_0^\infty e^{-i\pi x} \{ A(x) \cos x + B(x) \sin x \} dx;$$

diese Gleichung wurde uns das gewünschte Resultat liefern, wenn wir $A(x)$ und $B(x)$ bereits so bestimmt hätten, daß ϑ für $t=0$ in $P(x)$ übergeht. Diese Bestimmung kann man mittels des Fourierschen Integrals vornehmen. Aus (148) folgt für $t=0$:

$$\vartheta(x) = \int_0^\infty \{ A(x) \cos x + B(x) \sin x \} dx,$$

und dieses soll gleich $F(x)$ gemacht werden. Wie finden nun mittels des Fourierschen Integrals (160) die Gleichung für $F(x)$:

$$F(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cos \sigma(x-x') dx',$$

und durch Gleichsetzung beider Integrale folgt:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} [A(x) \cos \sigma x + B(x) \sin \sigma x] \\ - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x') (\cos \sigma x \cos \sigma x' + \sin \sigma x \sin \sigma x') dx' = 0; \end{aligned}$$

also muß sein:

$$A(x) \cos \sigma x + B(x) \sin \sigma x = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x') (\cos \sigma x \cos \sigma x' + \sin \sigma x \sin \sigma x') dx',$$

oder:

$$\begin{aligned} A(x) \cos \sigma x + B(x) \sin \sigma x &= \frac{1}{\pi} \cos \sigma x \int_{-\infty}^{+\infty} F(x') \cos \sigma x' dx' \\ &+ \frac{1}{\pi} \sin \sigma x \int_{-\infty}^{+\infty} F(x') \sin \sigma x' dx', \end{aligned}$$

also schließlich:

$$(162) \quad \begin{cases} A(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x') \cos \sigma x' dx', \\ B(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x') \sin \sigma x' dx', \end{cases}$$

wenn die Funktionen A und B so bestimmt sind, daß (162) dem geforderten Anfangszustande angepaßt wird. Wie erhalten also schließlich nach (155):

$$(172) \quad \vartheta = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k\sigma t} \cos \sigma x' dx' \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cos \sigma(x-x') dx,$$

eine Formel, die in der That ϑ als Funktion von x und t so darstellt, daß sie nur Zeit Null in $F(x)$ überhaupt. Das vorgelegte Problem ist also gelöst. Der Faktor $e^{-k\sigma t}$ lassen wir aus dem Integral herausgenommen werden, das übrig bleibende Integral ist die Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2},$$

mit gleich Null gesetzter äußerer Wärmeabgabe. Das entspricht der schon früher gemachten Bemerkung, daß jedes Integral der allgemeinen

Gl. (108) durch Multiplikation mit dem Faktor $e^{-\nu x}$ aus einem Ableiten der einfachen Gleichung erhalten wird.

Wir wollen jetzt der Lösung (170) eine andere Gestalt geben, die aus der Zusammenhang mit der früher ausführlich besprochenen „Hauptlösung“ folgen wird.

Gl. (170) gilt für $t = 0$, und wir dürfen dann auf der rechten Seite die Reihenfolge der Integrationen vertauschen. Das liefert:

$$(171) \quad \theta = \frac{1}{2} e^{-\nu x} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\xi) d\xi \int_0^{\infty} e^{-\nu^2 \xi^2} d\nu \int_0^{\infty} e^{-\nu^2 \xi^2} d\nu = x dx,$$

und dann ist das letzte Integral vermittle der Methode der komplexen Integration leicht auszurechnen. Wir wollen hier nur das Ergebnis angeben; die Auswertung findet man in allen Lehrbüchern der Funktionentheorie.¹⁾

Man erhält:

$$(172) \quad \theta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi x}} e^{-\nu^2 x} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\xi) e^{-\frac{\nu^2}{2} \xi^2} d\xi.$$

Man erkennt, daß unser Integral sich hier als Summe von Lösungen der Form (97) oder (98) darstellt, die wir früher als Hauptlösung bezeichnet hatten und deren physikalische Bedeutung die Temperaturverteilung war, die durch eine momentane punktförmige Wärmequelle an Punkte x_0 erzeugt wird. Wir sehen hier, daß jede beliebige Temperaturverteilung als von geeigneten Momentanquellen hervorgehend angesehen werden kann.

Schließlich kann man noch (172) in eine dritte Gestalt setzen, die bereits Laplace gefunden hat. Führt man eine neue Variable ein durch die Definition:

$$(173) \quad u = x + 2\rho h \sqrt{t},$$

so folgt unmittelbar aus (172):

$$(174) \quad \theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-\nu^2 x} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x + 2\rho h \sqrt{t}) e^{-\rho^2} d\rho.$$

Dies bringt am augenfälligsten zum Ausdruck, daß unsere Lösung wirklich dem geforderten Anfangszustand entspricht. Denn für $t = 0$ geht sie über in:

$$(174a) \quad \theta(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\xi) e^{-\rho^2} d\rho.$$

¹⁾ Vgl. u. B. Riemann-Weyher, Partielle Differentialgleichungen, 2. Aufl., Bd. I, pag. 148 ff.

setzt man $F(x)$ aus dem Integral heraus, so folgt, da das dann übrig bleibende bestimmte Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta^2} d\beta$ den Wert $\sqrt{\pi}$ hat, in der Tat: $F(x) = F(x)$.

Die stüpe Form der Lösung, bzw. ihr nahe verwandte, werden bei räumlich anderen Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit benutzt, auf die es hier garagen muß, blosszuweisen.¹⁾

18. Die Methode des elektrisch geladenen Körpers von F. Kohlrausch.²⁾

Zum Schluß wollen wir eine sehr originale Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit besprechen, die von F. Kohlrausch benutzt und in der physikalisch-technischen Rechenschaft ausgebildet worden ist. Diese Methode ist wenigstens für Metalle wohl die genaueste, die wir besitzen. Der Grundgedanke ist folgender: Ein Stab (den übrigens variablen Querschnitt haben kann) wird an seinen beiden Enden an die Elektroden einer starken Elektrizitätsquelle angeschlossen, so daß die Ein- und Austrittsfläche des elektrischen Stromes Flächen konstanten Potentials sind. Dergleichen halten wir beide auch auf konstanter Temperatur, so daß wir auch beide Isothermenflächen sind. Der Stab ist gegen Wärmeverlust geschützt, das Wärme wird durch den elektrischen Strom erzeugt und nur an den beiden Endeleitungsstellen desselben abgeführt. Schließlich erreicht ein stationärer Zustand, sowohl des elektrischen, als auch des Wärmestromes. Wir werden in der Elektrizitätstheorie sehen, daß die elektrische Strömung genau derselben Differentialgleichung gehorcht, wie die thermische; also ist von vornherein klar, daß wegen des Zusammenfallens der Äquipotentialflächen und der Isothermenflächen zu Anfang und zu Ende des Stabes beide Arten von Flächen im ganzen Stabe zusammenzufallen müssen. Jede Fläche konstanter Temperatur ist zugleich eine solche konstanten elektrischen Potentials.

Im stationären Zustande liegen beide Arten von Flächen fest, und sowohl die elektrische, als die thermische Strömung geschehen in den natürlich gleichfalls zusammenzufallenden elektrischen bzw. thermischen Stromlinien, d. h. senkrecht zu den Flächen konstanten Potentials und konstanter Temperatur. Wir können also rohrestenige Gebilde im Körper ziehen, sogenannte „Stromröhren“, deren Wände ganz von Stromlinien gebildet werden, durch deren Wände also weder elektrischer noch thermischer Strom hindurchfließt (Fig. 11).

In Fig. 11 sind zunächst stüpe Isothermal- und Isopotentialflächen angedeutet, die durch die Bezeichnungen $\{R, \vartheta\}$, $\{R, \vartheta\}$, ... charakterisiert sind. Dergleichen ist die Stromröhre KK angedeutet, deren Quer-

¹⁾ F. A. Schölen, *Wied. Ann.* 26, pag. 399; 1886. — E. Grönlund, *Ann. d. Phys.* 3, pag. 49; 1906.

²⁾ Nach W. Voigt, *Thermodynamik*, Bd. I, pag. 443.

schneidet an den Flächen (S, φ_2) und (S, φ_1) mit f_2 und f_1 bezeichnet werde. Im stationären Zustande ist voraus der durch jede Querschnitte fließende elektrische Strom konstant, außerdem fließt die im Volumenelement $ABCD$ der Hohlröhre durch den Strom erzeugte Wärme nur durch die Flächen f_1 und f_2 , nicht durch den Mantel ab. Bezeichnen wir den Betrag der



Fig. 11

elektrischen Stromdichte, d. h. die Flächendensität, die pro Sekunde durch die Querschnittsfläche fließt, mit j , den Querschnitt der Hohlröhre an einer beliebigen Stelle mit f , so muß also voraus im stationären Zustande die Gleichung gelten:

$$(175) \quad j f = i.$$

Ferner sei, wenn der Widerstand des Stromleiters von der Länge ds zwischen den Querschnitten f_1 und f_2 mit r bezeichnet wird, die Joulesche Wärme pro Sekunde

$$(176) \quad i^2 f r ds,$$

also, da $r = \frac{\rho}{f}$, wenn ρ das elektrische Leitvermögen bedeutet:

$$\frac{i^2 \rho ds}{f},$$

und die pro Sekunde zuleitende Wärmemenge ist offenbar:

$$h_2 h_1 - h_1 h_2;$$

also muß im stationären Zustande sein:

$$-h_1 h_1 + h_2 h_2 = \frac{i^2 \rho ds}{f}.$$

Nun ist aber nach dem Taylorschen Satze, wenn hinter dem letzten Gliede abgebrochen wird:

$$h_2 h_2 = h_1 h_1 + \frac{d}{ds} (h_1 h_2) ds;$$

also schließlich:

$$(177) \quad \frac{d}{ds} (h_1 h_2) = \frac{i^2 \rho}{f}.$$

Ferner gilt, wenn l die Wärmeleitfähigkeit ist:

$$(178) \quad j = -l \frac{d\theta}{ds}.$$

und eine ähnliche Beziehung leicht zwischen der elektrischen Stromung f und dem Potential φ :

$$(176) \quad f = -r \frac{d\varphi}{dx},$$

so daß unsere beiden Gleichungen (174) und (175) übergehen in die folgenden:

$$(177) \quad -r f \frac{d\varphi}{dx} = c,$$

$$(178) \quad -\frac{d}{dx} \left[r f \frac{d\varphi}{dx} \right] = r f \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2,$$

und die letztere wird durch Einsetzen von (177) schließlich zu:

$$(179) \quad \frac{d}{dx} \left[r f \frac{d\varphi}{dx} \right] = c \frac{d\varphi}{dx}.$$

Diese kann ohne weiteres integriert werden:

$$r f \frac{d\varphi}{dx} = c\varphi + C,$$

und wenn man diese durch (177) dividiert und eine neue Konstante δ einführt, so ist endlich:

$$-r \frac{d\varphi}{dx} = \varphi + \delta,$$

oder integriert, mit einer zweiten Konstanten B :

$$(180) \quad -\frac{1}{r} \vartheta = \frac{1}{2} \varphi^2 + \delta \varphi + B,$$

welche die Beziehung zwischen ϑ und φ beim stationären Zustand in unserem Problem darstellt. Die Konstanten A und B können eliminiert werden, wenn man die obige Gleichung auf drei Querschnitten a , b , c anwendet. Man erhält so:

$$-\frac{1}{r} \vartheta_a = \frac{1}{2} \varphi_a^2 + \delta \varphi_a + B,$$

$$-\frac{1}{r} \vartheta_b = \frac{1}{2} \varphi_b^2 + \delta \varphi_b + B,$$

$$-\frac{1}{r} \vartheta_c = \frac{1}{2} \varphi_c^2 + \delta \varphi_c + B,$$

und durch Subtraktion je zweier voneinander:

$$\frac{1}{r} (\vartheta_a - \vartheta_b) = \frac{1}{2} (\varphi_a^2 - \varphi_b^2) + \delta (\varphi_a - \varphi_b),$$

$$\frac{1}{r} (\vartheta_a - \vartheta_c) = \frac{1}{2} (\varphi_a^2 - \varphi_c^2) + \delta (\varphi_a - \varphi_c),$$

oder:

$$\frac{\frac{1}{r} (\vartheta_a - \vartheta_b) - (\varphi_a^2 - \varphi_b^2)}{\frac{1}{r} (\vartheta_a - \vartheta_c) - (\varphi_a^2 - \varphi_c^2)} = \frac{\varphi_a - \varphi_b}{\varphi_a - \varphi_c},$$

und daraus endlich:

$$(128) \quad \frac{l}{r} = \frac{1}{2} \frac{(\theta_1 - \theta_2)(\theta_2 - \theta_3)(\theta_3 - \theta_4)}{\theta_1(\theta_2 - \theta_3) + \theta_2(\theta_3 - \theta_4) + \theta_3(\theta_4 - \theta_1)}.$$

Beschreibt man also an drei zusammengehörigen Stellen des Stäbchen die zusammengehörigen Werte von θ und r , so ergibt Gl. (128) das Verhältnis des Wärmeleitvermögens zum elektrischen Leitvermögen. Da letzteres sehr genau bestimmt werden kann, so hat man damit auch λ selbst. Messungen nach dieser Methode sind von Jager und Dinselhorst ausgeführt worden; wir gehen in der nächsten Nummer auf dieselben näher ein.

17. Dimensionen; Einheitsausdrücke.

Wir haben bereits in Nummer 5 erwähnt, daß wir vorläufig nicht bestanden sind, die Einheiten „Kalore“ und „Grad“ auf absolutes Maß zurückzuführen, d. h. auf die Einheiten der Masse, der Länge und der Zeit. Wir haben deshalb bereits die spezifische Wärme in der Tabelle auf pag. 10 in $\left[\frac{\text{cal}}{\text{gr Grad}}\right]$ -Einheiten ausdrücken müssen. Jetzt wollen wir uns die Dimensionen des Wärme- und Temperaturleitvermögens ansehen.

Wir gehen zur Bestimmung der Dimensionen des Wärmeleitvermögens am besten aus von Gl. (36) oder (37). Schreiben wir diese in schärfster Klammerschreibweise, um anzuzeigen, daß es sich hier um eine Dimensionsgleichung handelt, so folgt:

$$[l] = \left[\frac{1}{\left[\frac{\lambda}{\lambda_0} \right]} \right]$$

Da nun λ nach Definition eine Wärmemenge pro Sekunde und Flächeneinheit:

$$[\lambda] = \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ sec}},$$

sind da

$$\left[\frac{\lambda}{\lambda_0} \right] = \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

ist, so haben wir für die Dimension von l :

$$(129) \quad [l] = \left[\frac{\text{cal cm}}{\text{cm}^2 \text{ grad sec}} \right] = \left[\frac{\text{cal}}{\text{cm grad sec}} \right].$$

Da in λ auch Kalorien und Grade auftreten, so ist eine Ausschöpfung von l auf absolutes Maß vorläufig ebenfalls nicht möglich.

Anders steht es in dieser Beziehung dagegen mit dem Temperaturleitvermögen k^2 . Das bestimmen wir am besten aus der Gl. (31):

$$[k^2] = \left[\frac{2\theta}{2\theta} \right],$$

d. h.

$$[k] = \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right],$$

also ist k^2 von der Dimension Fläche durch Zeit, was im absoluten System ausgedrückt ist.

Die folgende Tabelle enthält für einige der wichtigsten Stoffe die Größe des thermischen Leitvermögens k ; k^2 konnte nicht angegeben zu werden, da es aus I unmittelbare Dichte ρ und spezifische Wärme c nicht zu berechnen ist. Die Messungen für Metalle sind größtenteils von Jäger und Diensthorst nach der Methode von Kohlrausch ausgeführt worden.

Tabelle.

Stoff	k in $\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}$	Stoff	k in $\frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{grad}}$
Ag	1,006	Stahl	$220 \cdot 10^{-4}$
Cu	0,9913	Granit (Frankf.)	$51 \cdot 10^{-4}$
Al	0,7602	Elfenb.	$27 \cdot 10^{-4}$
Al	0,4986	Flussil.	$3,4 \cdot 10^{-4}$
Zn	0,3655	Ein.	$220 \cdot 10^{-4}$
Co	0,2918	Marmor	$260 \cdot 10^{-4}$
Pd	0,7645	Quarz	$1000 \cdot 10^{-4}$
Pt	0,7446	Granulat	$1680 \cdot 10^{-4}$
Fe	0,7418	Kronglas	$160 \cdot 10^{-4}$
Fe	0,6927	Flusssil.	$140 \cdot 10^{-4}$
Sn	0,6166	Asbestkork	$45 \cdot 10^{-4}$
Hg	0,0133	Metallkork	$45 \cdot 10^{-4}$
Wass.	0,16	Wasser	$160 \cdot 10^{-4}$
Magnesiak.	0,20	Ölseren	$60 \cdot 10^{-4}$
Kieselsäure	0,004	Luft	$0,7 \cdot 10^{-4}$
Kieselsäure	0,001	Argon	$0,6 \cdot 10^{-4}$
		O ₂	$0,5 \cdot 10^{-4}$
		H ₂	$0,4 \cdot 10^{-4}$
		H ₂	$0,3 \cdot 10^{-4}$
		N ₂	$0,3 \cdot 10^{-4}$

Zweites Kapitel.

Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie.

18. Das Energieprinzip in der Mechanik.

Bisher hatten wir uns der Hypothese angeschlossen, daß die Materie aus zusammengefügten und zusammenhängenden Stoffen sei. Die Erscheinungen der Wärmeleitung sind damit verträglich, nicht aber die Gesetzmäßigkeiten der bekannten Tatsachen, die uns zwingen zu dem Schlusse anzugehen, daß die Wärme etwas der kinetischen und potentiellen Energie Ähnliches, kurz gesagt, eine neue Form der Energie ist.

Durch die Grundgedanken dieser Entwicklung klar hervortretend, setzen wir zunächst einen Blick auf die Bedeutung des Energieprinzips in der Mechanik.

Wir denken uns zunächst ein System, d. h. nach außen hin völlig abgeschlossenes materielles System, etwa aus n Massenpunkten bestehend. Die Kraft, die auf einen beliebigen (m) von ihnen wirkt, soll nur herrühren von den übrigen ($n-1$) Massenpunkten, also nur abhängen von den Massen und ihren relativen Entfernungen von dem betrachteten m -ten Massenpunkt. Unter dieser Voraussetzung haben wir früher gezeigt, daß die Kraftkomponenten auf eine beliebige Masse m , mit den Koordinaten x, y, z , sich als negative partielle Differentialquotienten nach x, y, z , einer einzigen Funktion Φ darstellen lassen, die nur von den Koordinaten x_1, y_1, z_1 bis x_n, y_n, z_n abhängt. Also, wenn X, Y, Z die Komponenten der auf den m -ten Massenpunkt wirkenden Kraft bedeuten, so ist:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} X = - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \\ Y = - \frac{\partial \Phi}{\partial y} \\ Z = - \frac{\partial \Phi}{\partial z} \end{array} \right. \quad (m = 1, 2, \dots, n)$$

Die Größe Φ nannten wir früher die potentielle Energie des Systems. Fügen wir nun die sämtlichen Massenpunkte des Systems die Bewegungsgleichungen, indem wir zu jeder Kraft X, \dots die d'Alembertsche Trägheitskraft $-m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}, \dots$ hinzufügen und die Summe gleich Null setzen, so haben wir mit Rücksicht auf (1):

$$(2) \quad \begin{cases} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = 0, \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} = 0, \\ m_3 \frac{d^2 x_3}{dt^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} = 0. \end{cases}$$

Wenn Gleichungen erweitern wir das Schema nach mit $\frac{dx_1}{dt}$, $\frac{dx_2}{dt}$, $\frac{dx_3}{dt}$, addieren und summieren über das ganze System, d. h. listen den Index α von 1 bis n verlaufen. Es folgt die Gleichung:

$$\sum_{\alpha=1}^{1,2,3} m_{\alpha} (\dot{x}_{\alpha} \ddot{x}_{\alpha} + \dot{x}_{\alpha} \dot{x}_{\alpha}) + \sum_{\alpha=1}^{1,2,3} \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial x_{\alpha}} \dot{x}_{\alpha} + \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{x}_{\alpha}} \ddot{x}_{\alpha} \right\} = 0,$$

oder nach bekannten Untersuchungen (siehe Bd. I, pag. 218ff.):

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{1,2,3} m_{\alpha} (\dot{x}_{\alpha}^2 + \dot{y}_{\alpha}^2 + \dot{z}_{\alpha}^2) + \Phi \right] = 0,$$

oder, da $\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{1,2,3} m_{\alpha} (\dot{x}_{\alpha}^2 + \dot{y}_{\alpha}^2 + \dot{z}_{\alpha}^2)$ offenbar die gesamte kinetische

Energie L darstellt:

$$(3) \quad L + \Phi = \text{Const.}$$

Nimmt wir die Summe $L + \Phi = E^{(2)}$, so haben wir das uns längst bekannte Gesetz, daß bei rein mechanischen Problemen die Energie $E^{(2)}$ eines abgeschlossenen Systems konstant bleibt, daß also ihre Änderung gleich Null ist:

$$(4) \quad \begin{cases} E^{(2)} = \text{Const.}, \text{ oder} \\ E_1^{(2)} - E_2^{(2)} = 0, \text{ oder} \\ \Delta E^{(2)} = 0. \end{cases}$$

Das ist der Energiesatz der Mechanik.

Wir können denselben erweitern auf nicht abgeschlossene Systeme, bei denen außer den Kräften $X_{\alpha} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_{\alpha}}$ auch andere, die wir durch den obigen Index α auszeichnen wollen und die äußere Kräfte genannt werden mögen, wirken. Dann lautet die Bewegungsgleichungen statt (2):

$$(5) \quad \begin{cases} m_{\alpha} \ddot{x}_{\alpha} + \frac{\partial \Phi}{\partial x_{\alpha}} = X_{\alpha}^{\alpha}, \\ m_{\alpha} \ddot{y}_{\alpha} + \frac{\partial \Phi}{\partial y_{\alpha}} = Y_{\alpha}^{\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, n, \\ m_{\alpha} \ddot{z}_{\alpha} + \frac{\partial \Phi}{\partial z_{\alpha}} = Z_{\alpha}^{\alpha}. \end{cases}$$

²⁾ Der Index „2“ soll auf mechanische Energie hinweisen.

Wenden diese wieder mit $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$ erweitert, addiert und wird über das ganze System summiert, so erhält die linke Seite im Vergleich zu (5) ganz unverständlich, nur tritt rechts hinzu:

$$\sum_{i=1}^{L_n} (X_i^* \dot{x}_i + Y_i^* \dot{y}_i + Z_i^* \dot{z}_i),$$

so daß wir erhalten:

$$(6) \quad \frac{dE^{\text{pot}}}{dt} = \sum_{i=1}^{L_n} (X_i^* \dot{x}_i + Y_i^* \dot{y}_i + Z_i^* \dot{z}_i).$$

Dabei bedeutet nach den Grundsätzen der Mechanik der rechts stehende Ausdruck die Arbeit der äußeren Kräfte pro Zeiteinheit, oder kurz die „äußere Arbeit“ pro Zeiteinheit, die wir durch $\frac{dA}{dt}$ bezeichnen. Daraus geht (6) über in:

$$\frac{dE^{\text{pot}}}{dt} = \frac{dA}{dt}$$

oder, zwischen zwei Zeiten integrierend:

$$(7) \quad E_2^{\text{pot}} - E_1^{\text{pot}} = A_{12}.$$

Dabei bedeutet E^{pot} die Energie zu der Zeit t , oder auch die Energie des Systems in der Lage (2), in der sich das System zur Zeit t befindet; entsprechende Bedeutung hat E_1^{pot} ; A_{12} bedeutet dabei die äußere Arbeit, die geleistet werden mußte, um das System von der Lage (1) in die Lage (2) zu bringen. Diese Gleichung nennen wir den „ausgewählten Energieerhaltungssatz“, erweitert in dem Sinne, daß wir das System nicht isoliert haben. In Worten: „Die Zunahme der Energie eines mechanischen Systems ist gleich der von den äußeren Kräften geleisteten Arbeit.“ Aber da man jedes solche System durch Hinzunahme der Massenpunkte, die die äußeren Kräfte \vec{K}^{pot} ausüben, selbst beschreiben kann, so kann man durch geeignete Bezeichnung des Systems das Energieprinzip der reinen Mechanik stets in die Form (4) bringen. Es geht daraus hervor, daß in der reinen Mechanik, die Arbeit A_{12} , die notwendig ist, um ein System aus der Lage (1) in die Lage (2) zu bringen, nur abhängt von der Lage (1) und der Lage (2), nicht aber von der Art und Weise, kurz gesagt „von dem Wege“, auf dem das System von der Anfangslage in die Endlage übergeführt wird. Aus (1)–(7) ergibt sich somit, daß die Energie E^{pot} gleichfalls nur von dem augenblicklichen Zustande des Systems abhängen kann; E^{pot} ist also eine eindeutige Funktion der das System bestimmenden Größen, d. h. der Koordinaten desselben.

Anders liegt die Sache, wenn außer den reinen Bewegungsgesetzen der Mechanik noch eine Reibungskraft in Betracht zu ziehen sind, die der Geschwindigkeit proportional und ihr entgegengesetzt gerichtet sind. Wir wollen dies annehmen, auf dem x -ten Massenpunkt wirkt noch eine Rei-

Druckkraft mit den Komponenten $-kx$, $-ky$, $-kz$, wo die positive Größe k der sogenannte „Reibungskoeffizient“ ist. Dann lautet die Bewegungsgleichungen statt (3):

$$(1) \quad \begin{cases} m_1 \ddot{x}_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = -kx_1, \\ m_1 \ddot{y}_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial y_1} = -ky_1, \\ m_1 \ddot{z}_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial z_1} = -kz_1. \end{cases}$$

Wohlgemerkt, wir betrachten ein freies System, auf das keine äußeren Kräfte R einwirken. Erweitern wir wie vorher diese Gleichungen der Reihe nach mit x_1, y_1, z_1 und gehen überhaupt ganz so vor wie vorher, so bleibt links alles beim alten, rechts dagegen tritt der Ausdruck auf:

$$-k \sum_1^N (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2),$$

also folgt:

$$(2) \quad \frac{dE^{(1)}}{dt} = -k \sum_1^N \zeta_1^2,$$

wobei wir durch ζ_1 die Geschwindigkeit des i -ten Massenpunktes bezeichnen.

Da der Ausdruck auf der rechten Seite stets negativ ist, es folgt, daß beim Vorhandensein von Reibungskräften die mechanische Energie $E^{(1)}$ eines freien Systems stets abnimmt.

19. Die Wärme als neue Energieform (J. R. Mayer, Beale, Helmholtz).

Der Energiesatz (4) scheint danach auf die reine Mechanik beschränkt zu sein — wenn es nicht noch neue Energieformen gibt, deren Zuwachs z. B. in dem oben betrachteten Falle die Abnahme der reinen mechanischen Energie infolge der Arbeit der Reibungskräfte kompensiert. Das ist eine Frage, die nur experimentell entschieden werden kann.

Man beobachtet nun, daß beim Vorhandensein von Reibung (d. h. wenn die rein mechanische Energie abnimmt), stets Wärme auftritt. Und zwar zeigt die Erfahrung, daß diese Wärme offenbar durch den Vorgang der Reibung, d. h. durch die Arbeit der Reibungskräfte erzeugt wird, im Gegensatz zu der Anschauung, daß die Wärme ein unerschöpfbarer und unerschöpfbarer Stoff sei.

Genl. Rumford machte in der Manchester Kanonenfabrik 1793 folgende Beobachtung: Während ein Kanonenrohr ausgebohrt wurde, befand es sich unter Wasser; es entstand eine solche Wärme, daß das Wasser durch dieselbe zum Sieden gebracht werden konnte. Woher stammt diese Wärme? Derselbe Rumford sprach es aus, daß sie durch die Reibung erzeugt worden sei und offenbar in beliebig großer

Belastung erzeugt werden konnte, wenn der Vorgang der Reibung weiter geführt wurde. Indessen läßt sich folgender Einwand machen: Beim Bohren wurde das bis dahin massive Metall im Metallgebohr verwandelt; wäre es nicht denkbar, daß dieses eine sehr viel kleinere spezifische Wärme hatte als das massive Metall? Wenn das feste Metall eine spezifische Wärme c und eine Temperatur θ hat, so wäre die Quantität des Wärmestoffes, die es enthält, nach der Definition der spezifischen Wärme (Einführung, Gl. (1), pag. 7) pro Gramm offenbar gleich $c\theta$; wenn nun das Metall im pulverisierten Zustande etwa nur die Wärmekapazität $\frac{1}{10}$

hätte, so würde aus der Stofftheorie, d. h. aus der Konstanz der Wärmemengen für die Temperatur des Pulvers 10 θ folgen, d. h. es würde sich nach dieser Auffassung eine Temperaturerhöhung erklären lassen. Man kann jedoch sofort zeigen, daß die spezifische Wärme des pulverisierten Metalls sich nicht von der des festen unterscheidet, und weist dabei Davy ein noch unglücklicheres Experiment an. Er ließ zwei Zerstöße anstellen, was den Erfolg hatte, daß eine bestimmte Menge Eis sich in Wasser von derselben Temperatur verwandelte, wie dem Auflösen einer bestimmten Wärme äquivalent ist, da zum Schmelzen von 1 g Eis 80 Kalorien verbraucht werden. Man kann der Einwand, daß das Wasser eine geringere spezifische Wärme habe als das Eis, nicht gemacht werden; vielmehr ist die spezifische Wärme des Eises ungefähr 0,58, die des Wassers dagegen 1, also fast doppelt so groß.

Der Schluß ist also unabweislich, daß durch Reibung Wärme erzeugt werden ist, allgemeiner gesagt, daß durch Leistung von Arbeit Wärme erzeugt werden ist. Damit ist auf jeden Fall die Stofftheorie der Wärme gefallen.

Was ist denn aber nun Wärme? Die Wärme durch Arbeit erzeugt werden kann, so liegt es nahe, zu denken, daß die Wärme eine Form der Energie sein möchte. Wenn dies der Fall ist, so müssen wir verlangen, daß eine bestimmte Arbeit, wenn sie in Wärme umgewandelt wird, jedesmal eine ganz bestimmte Menge von Wärme erzeugt, und zwar ganz gleichgültig, auf welche Weise die Umwandlung von Arbeit in Wärme vor sich geht, unabhängig sowohl von der Art des gewählten Processes, als auch von der physikalischen und chemischen Natur der dabei benutzten Materialien. Mit anderen Worten: Zwischen der in Kalorien gemessenen Wärme und der in Rerg einwirkend verbrauchten, in Rerg gemessenen Arbeit muß ein bestes Verhältnis bestehen: Eine Kalorie muß einen bestimmten Rergwert in Rerg repräsentieren. Ist dies der Fall?

Durch sorgfältige Versuche hat in den Jahren 1843—1850 J. P. Joule in der Tat den Beweis dafür erbracht. Der Gedankengang eines solches Versuchs ist folgender: Eine Masse M , die auf die Höhe h gehoben ist, repräsentiert eine Energie von Mgh Rerg. Wenn man diese Masse sinken läßt, so leistet die Schwere Arbeit und diese wird in folgender Weise in

Wärme verwandelt: Die sinkende Masse bewegt ein Scheitelrad, das sich unter starker Reibung in einer Flüssigkeit dreht. Ist die Masse M zur Erde gezogen, so ist ihre Energie verschwunden und daher Wärme in der Flüssigkeit aufgetreten. Kennt man die Masse m und die spezifische Wärme c der Flüssigkeit und mißt ihre Temperaturerhöhung $\Delta\theta$, so ist die der Flüssigkeit zugeführte Wärmemenge gleich $m \cdot c \cdot \Delta\theta$ Kalorien.

Dan wird der Quotient $\frac{Mgh}{m \cdot c \cdot \Delta\theta}$ gebildet und dieser muß, wenn die Wärme das Beispiel ist, konstant und unabhängig von den Versuchsanordnungen sein. Joule fand, indem er die Energie in Meterkilogrammen und die Wärme in Kilogrammkalorien maß, als Mittel aus vielen zahlreichen Versuchen den Wert:

$$1 \text{ Kalorie} = 418 \text{ Meterkilogrammen,}$$

ein Resultat, das zahlreiche neue Untersuchungen nur bestätigt haben. Als zur Zeit wahrscheinlich richtigster Wert (für einen Ort mittlerer geographischer Breite) ist zu nehmen:

$$1 \text{ Kilogrammkalorie} = 417 \text{ Meterkilogrammen, oder}$$

$$1 \text{ Grammkalorie} = 417 \text{ Grammmeter.}$$

Bedeutet man die Grammster auf Erg, so ist die Zahl 417 mit $981 \cdot 10^7$ zu multiplizieren. Man erhält dann:

$$1 \text{ Grammkalorie} = 4,166 \cdot 10^9 \text{ Erg, oder rund:}$$

$$1 \text{ Grammkalorie} = 4,19 \cdot 10^9 \text{ Erg.}$$

Dabei ist mit Kalorie die Zimmertemperaturkalorie zwischen $14,5^\circ$ und $19,5^\circ\text{C}$ gemeint.

Wir wenden in Nr. 14 sehen, daß die in der Thermodynamik vorwiegend betrachtete Art der Arbeitsleistung die eines Erases ist, der ein gegebenes Volumen verdrängt. Mißt man die Drücke in Atmosphären, die Volumen in Litern, so erhält man als Einheit der Arbeit statt des Ergs die sog. „Liter-Atmosphäre“. Diese Wahl der Arbeitsinheit ist besonders in der physikalischen Chemie üblich. Wir wollen deshalb hier angeben, wie sich Erg in Liter-Atmosphären und diese in Grammkalorien umrechnen. Man hat offenbar:

$$1 \text{ [Liter] \cdot [Atmosphäre]} = 1000 \text{ (cm}^3\text{) \cdot } 76 \cdot 10 \cdot 981 \left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \right] = 7,61 \cdot 10^9 \text{ Erg,}$$

weil da 1 Kalorie gleich $4,19 \cdot 10^9$ Erg ist, so finden wir weiter:

$$1 \text{ L \cdot atm.} = \frac{7,61 \cdot 10^9}{4,19 \cdot 10^9} \text{ cal} = 18,1 \text{ cal,}$$

woraus umgekehrt für 1 cal folgt:

$$1 \text{ cal} = \frac{1}{18,1} \text{ L \cdot atm.} = 0,055 \text{ L \cdot atm.,}$$

¹⁾ Daß die Druck einer Atmosphäre ist gleich dem einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe (sagen, Gewicht = 13,6), also gleich $76 \cdot 13,6 \cdot 981 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$, wie oben angegeben.

Der Reduktionsfaktor, mit dem die Kalorien multipliziert werden müssen, um mechanische Einheiten, z. B. Erg, zu erhalten, heißt „mechanisches Wärmeäquivalent“. Die Existenz eines solchen ist die notwendige Voraussetzung dafür, daß Wärme eine Energielform ist und anderseits das fröheste Fundament, auf dem diese Anschauung ruht.

Freilich ist nicht der erste, der dem Gedanken gefaßt hat, daß die Wärme eine Energielform sein konnte. Vielmehr gehört die Priorität dieses Gedankens dem schwäbischen Arzt Julius Robert Mayer, der dem 1843 bereits ganz klar ausspricht. Auch hat er bereits die Konsequenz gezogen, daß im Falle der Richtigkeit dieser Anschauung zwischen Arbeit und Wärme ein festes, von allen Versuchsbedingungen unabhängiges Verhältnis, eben das mechanische Wärmeäquivalent, bestehen müsse. Er hat dieselbe sogar aus Versuchen von Gay-Lussac berechnet in einer theoretisch ganz verwandten und richtigen Weise, die allerdings zu einem ungenauen Werte führte, weil Gay-Lussacs zählunfähige Angaben nicht ganz genug waren. Nur aus diesem Grunde gebührt ihm nicht auch die Priorität der zählunfähigen Feststellung des Wärmeäquivalents. Die Mayerische Methode der Berechnung werden wir später besprechen.

Welche ist nun die Bedeutung der Erkenntnis, daß die Wärme eine Energielform ist? Um diese Frage zu beantworten, betrachten wir zunächst einen Moment die Bedeutung des Energiebegriffs in der neuen Mechanik. Es sagt dort aus, daß man mittels keiner noch so konstruierten Maschine auf rein mechanischem Wege die Energie vermehren kann. Es läßt sich also auf rein mechanischem Weg keine Maschine von der Eigenschaft bagen, daß sie mehr Energie liefert, als sie verbraucht und so daß man ohne den Hebel an Energie verfahren könnte, ihn vielmehr in der Maschine hineinsetzen und so hat. Eine solche Maschine, die fortwährend Energie oder Arbeit aus nichts erzeugen könnte, hat man (nicht ganz passend) ein „Perpetuum mobile“ genannt. Sie würde bei dem Menschen einen ungeheuren Gewinn sehr schnell gewinnen bedeuten, da sie fortwährende Arbeit liefert. So lange man des Energiebegriffs auf die Mechanik beschränkt blieb, konnte es als nicht ausgeschlossen erscheinen, durch Wissenschaft andere, nicht mechanischer Naturerscheinungen, z. B. von Wärme, ein Perpetuum mobile zu gestalten: der Gewinn für die Menschheit bliebe natürlich der gleiche. Aber unsere neue Erkenntnis, daß die Wärme eine Form der Energie ist, lehrt, daß auch unter Ausnutzung irgendwelcher Wärmemaschinen ein Perpetuum mobile nicht geschaffen werden kann.

Ist dies überhaupt möglich? Die Wissenschaft aller Erfahrung spricht dagegen. Es bildete sich allmählich die Überzeugung aus, daß es überhaupt nicht allein in der Welt verschiedenen Mächte unmöglich ist, Energie zu schaffen oder zu zerstören. In klarer Form hat dies zuerst Mayer ausgesprochen, und schließlich hat Helmholtz diese allgemeine Fassung des Energieprinzips in seiner Schrift: „Über die Erhaltung der Kraft“ systematisch auf alle Naturerscheinungen angewendet.

In seiner allgemeineren Fassung lautet das Energieprinzip also folgendes:

„Gegeben sei ein abgeschlossenes System, in dem beliebige mechanische, elektrische, thermische, chemische Vorgänge vor sich gehen mögen. Es ist auf keine Weise möglich, die Gesamtenergie E des Systems zu verändern, es sei denn, daß von außen her Arbeitswerte zugeführt werden. In diesem Falle ist die Zunahme der Energie gleich der Summe der von außen zugeführten Arbeitswerte; dieses letztere Wort im allgemeinen Sinne gemeint, also z. B. auch von außen zugeführte Wärme in sich begreifend.“

Helmholtz hat, wie erwähnt, diesen Satz auf alle Gebiete der Physik angewendet und gezeigt, daß er mit besser Erkenntnis im Widerspruch steht, wohl aber viele neue Ergebnisse liefert.

10. Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie.

Speziellieren wir die allgemeine Form des Energieprinzips nun für die Wärmetheorie! Wir haben zu diesem Zwecke nur ausdrücken, daß die einem System von außen zugeführte Wärme Q und die von außen auf das System geleistete Arbeit A dazu verwendet werden, die Gesamtenergie E zu verändern. Hat also die Energie vor der Wärmezufuhr und Arbeitsleistung etwa den Wert E_0 , nachher den Wert E_1 , so muß nach dem Energieprinzip die Gleichung bestehen:

$$(10) \quad E_1 - E_0 = JQ + A,$$

wobei JQ die auf Erg reduzierte Wärmemenge, d. h. J das mechanische Äquivalent der Wärme ist. Wir werden im allgemeinen die Wärmemengen von jetzt an direkt in mechanischen Einheiten, d. h. in Erg messen und die so gemessenen Wärmemengen selbst durch den Buchstaben Q bezeichnen. Dann fällt also in unserer Gl. (10) der Faktor J fort, und wir haben einfacher:

$$(10a) \quad E_1 - E_0 = Q + A.$$

Wenn $Q = 0$ ist, geht unsere Gleichung über in die gewöhnliche Energiegleichung der Mechanik, wie es sein muß.

In den Gleichungen (10) oder (10a) bedeutet E die gesamte Energie des Systems; jedenfalls ist also in E unter anderem enthalten die kinetische Energie \mathcal{E} derselben, sowie die potentielle Energie $\Phi^{(p)}$, die dem System infolge der Wirklichkeit starrer konservativer Kräfte, z. B. der Schwerkraft, zugehört. Der Index „ p “ soll eben darauf hindeuten, daß vorher $\Phi^{(p)}$ in E noch andere potentielle Energie, z. B. chemische potentielle Energie, enthalten sein kann, die von der inneren Beschaffenheit des Systems herrührt, und die man, wenn man sie besonders beschreiben will, etwa $\Phi^{(i)}$ („ i “ deutet auf innere potentielle Energie) nennen könnte. Aber dies letztere liegt nicht in unserer Absicht, sondern lediglich hervorzuheben,

daß in E jedenfalls im allgemeinen die Summanden L und $\Phi^{(2)}$ enthalten sein werden.

Die Arbeit A , die dem System von außen zugeführt wird, kann man nun in drei Teile teilen, die wir durch A_1 , A_2 und A_3 bezeichnen wollen. Unter A_1 wollen wir die Arbeit der äußeren konservativen Kräfte verstehen, die die kinetische und die äußere potentielle Energie des Systems verändern, entsprechend der — rein mechanischen — Gleichung:

$$A_1 = (E_1 + \Phi_1^{(2)}) - (E_0 + \Phi_0^{(2)}) .$$

Unter A_2 wollen wir die Arbeit ständiger Reibungskräfte verstehen, die also Streuung der Wärmeenergie Q erzeugen mögen:

$$A_2 = Q .$$

Unter A_3 endlich wollen wir alle übrigen Bestandteile der äußeren Arbeit A verstehen. Wir erhalten also statt (10a) umschreibender:

$$(10b) \quad E_1 - E_0 = Q + A_1 + A_2 + A_3 ,$$

oder, wenn man die Werte für A_1 und A_2 einsetzt:

$$E_1 - E_0 = Q + Q + (E_1 + \Phi_1^{(2)}) - (E_0 + \Phi_0^{(2)}) + A_3 ,$$

In anderer Anordnung lautet diese Gleichung:

$$(11) \quad [E - L - \Phi^{(2)}]_1 = [E - L - \Phi^{(2)}]_0 + Q + A ,$$

wenn wir nun $Q + \bar{Q} = Q$, $A_3 = A$ setzen; Q bedeutet also die insgesamt zugeführte Wärmeenergie, sei sie nun von Wärmeverbrenner, Lagerfeuer oder durch Reibungskräfte erzeugt.

Setzen wir nun

$$(12) \quad E - L - \Phi^{(2)} = U ,$$

so stellt U den Teil der gesamten Energie vor, der nur von dem inneren Zustande des Systems, d. h. von den Koordinaten desselben abhängt. Entsprechend W. Thomsons gleichförmiger Beschreibung nennen wir U deshalb die „innere Energie“ des Systems; U ist, wie man sieht, eine direkte Verallgemeinerung des Begriffs der inneren potentiellen Energie $\Phi^{(2)}$ der Mechanik, wobei als Beispiel die oben schon erwähnte elastische potentielle Energie ist.

Aus was für einzelnen Bestandteilen im gegebenen Falle die innere Energie, oder, wie wir auch kurz, wo es ohne Mißverständnisse möglich ist, sagen werden, die Energie U besteht, ist dabei ganz gleichgültig. Wichtig zu wissen, daß U eine Funktion ist, die lediglich von augenblicklichen Zustände des Systems abhängt, die also nur dadurch verändert werden kann, daß dem System von außen Wärme Q und Arbeit A zugeführt werden. Mit der Bezeichnung (12) erhalten wir aus (11):

$$(13) \quad U_1 - U_0 = Q + A .$$

Wir können diese Gleichung (12) auch für eine unendlich kleine Zustandsänderung ausprechen. Führen wir dem System, das die innere Energie U besitzt, eine unendlich kleine Wärmemenge dQ und eine unendlich kleine Menge Arbeit dA zu, so folgt aus (12):

$$(14) \quad dU = dQ + dA.$$

Dabei ist dU , die infolge der Zufuhr von Wärme und Arbeit eingetretene Änderung der inneren Energie, das totale Differential der Funktion U , einer Funktion, von der wir noch mehr zu betonen, die nur von dem augenblicklichen Zustande des Systems, nicht von dem Wege oder der Art abhängt, wie das System in den Zustand gelangt ist. Die Differentialquotienten bei dQ und dA sind mit einem Akzent am Buchstaben d geschrieben, um anzuzeigen, daß dQ und dA , jedes für sich genommen, keine totalen Differentiale sind. D. h. um ein System von einem Zustand (1) in einen anderen (2) zu bringen, ist nicht eine bestimmte, nur von Anfang und Ende des Processes abhängige Wärme Q erforderlich, sondern die notwendige Wärmezufuhr hängt von der Art der Führung des Processes, oder wie wir kurz sagen werden, von dem Wege ab. Genauso ist es mit der Arbeit: auch sie ist im allgemeinen durch Anfang und Ende des Processes nicht eindeutig bestimmt, sondern hängt von der speziellen Art ab, wie der Zustand (2) von dem Zustande (1) aus erreicht wird. Um das nachdrücklich zum Ausdruck zu bringen, schreiben wir dQ und dA , nicht dQ und dA . Dagegen der Summe von $U + A$ ist nach (12) eine Größe, die nur von Ende (2) und Anfang (1) des Processes abhängt; denn $Q + A$ ist ja gleich $U_2 - U_1$, d. h. der Änderung der eindeutigen Funktion U der Koordinaten. Oder anders ausgedrückt, aber ganz gleichwertig: Während dQ und dA einzeln keineswegs totale Differentiale sind, ist ihre Summe $dQ + dA$ gleich dem totalen Differential einer reinen Funktion U der Koordinaten des Systems. Dabei ist der Begriff „Koordinate“ im Sinne „allgemeine Koordinate“ der Mechanik zu verstehen: Jede Größe, die den Zustand des Systems eindeutig zu charakterisieren imstande ist, wird als Koordinate bezeichnet (Bd. I, pag. 222). Wir können also sagen: Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie — so nennen wir das in Gl. (12) und (14) mit Bezug auf die Wärmetheorie formulierte Energieprinzip nach dem Vorgang von Rudolf Clausius — heißt, rein mathematisch genommen, daß die Summe der unendlich kleinen Arbeit und der unendlich kleinen Wärme das totale Differential einer gewissen Funktion, der inneren Energie U , darstellt; auf den mathematischen Kriterien, die totale Differentiale von unvollständigen Differentialen unterscheiden, beruht die analytische Anwendbarkeit selbst des ersten Hauptsatzes.

Um dies näher zu begründen, wollen wir annehmen, der Zustand des betrachteten Systems sei außer durch die Temperatur θ , die wir besonders hervorheben wollen, noch durch n Koordinaten bestimmt, die

wir $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ messen werden. Dann ist das totale Differential von $U(\theta, x_1, \dots, x_n)$ offenbar:

$$(11) \quad dU = \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta + \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i,$$

und es bestehen dabei die Beziehungen:

$$(12) \quad \begin{cases} -\frac{\partial U}{\partial \theta} = \frac{\partial U}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial \theta}, & \theta = 1, 2, \dots, r, \\ \frac{\partial U}{\partial x_i} = \frac{\partial U}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial x_i}, & i \neq j; \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \end{cases}$$

Das ist ja die Bedingung dafür, daß der Differentialausdruck (10) in $(n+1)$ Variablen ein totales Differential ist.

dQ und dA lassen sich ebenfalls als lineare homogene Funktionen von $d\theta, dx_1, \dots, dx_n$ darstellen; bei dA ist allerdings die Besonderheit vorhanden, daß infolge seiner rein mechanischen Natur ein Glied mit $d\theta$ nicht auftritt. Denn wenn wir die algebraische Kraftkomponente, die die Koordinate x_i zu verandern strebt, $-X_i$, so können wir nach den allgemeinen Sätzen der Mechanik den Ansatz machen:

$$dA = - \sum_{i=1}^n X_i dx_i.$$

Dabei haben wir allerdings das Vorzeichen umgekehrt gewählt, wie in der Mechanik; es bedeutet jetzt die Kraft X_i diejenigen, die die entsprechenden Koordinaten x_i zu verkleinern streben, während man in der Mechanik die Kräfte zu betrachten pflegt, die eine Koordinate vergrößern. Dieser Unterschied ist aber für alle Zwecke gleichgültig, und die so entstehende Schreibweise paßt sehr, denn in der Thermodynamik wichtigsten und häufigsten Falle, daß der statige Druck ein äußerer Druck p ist, besser an als die umgekehrte. Wir können also genauso dQ und dA schreiben:

$$(13) \quad \begin{cases} dQ = Q_0 d\theta + Q_1 dx_1 + Q_2 dx_2 + \dots + Q_n dx_n, \\ dA = -X_1 dx_1 - X_2 dx_2 - \dots - X_n dx_n. \end{cases}$$

Aber hier gilt keineswegs, da beiden keine totalen Differenziale sind:

$$\frac{\partial Q_1}{\partial x_1} \neq \frac{\partial Q_1}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial Q_1}{\partial x_2} \neq \frac{\partial Q_2}{\partial x_1} \quad \text{und} \quad \frac{\partial X_1}{\partial x_2} \neq \frac{\partial X_2}{\partial x_1}.$$

Wahrheit ist im allgemeinen:

$$\frac{\partial Q_1}{\partial x_1} \neq \frac{\partial Q_1}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial Q_1}{\partial x_2} \neq \frac{\partial Q_2}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial X_1}{\partial x_2} \neq \frac{\partial X_2}{\partial x_1}.$$

Setzen wir die Differentialausdrücke (11) und (13) in (10) ein, so folgt:

$$\frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n = Q_0 d\theta + (Q_1 - X_1) dx_1 + \dots + (Q_n - X_n) dx_n,$$

worin aus (16a) zwischen den drei Koeffizienten Q_1 , Q_2 , X_1 die Relation folgt, die eben den ersten Hauptsatz auspricht:

$$(17a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Q_1}{\partial x_1} = \frac{\partial(Q_2 - X_1)}{\partial x_2}, \end{array} \right.$$

die der experimentellen Prüfung unterworfen werden kann.

Damit die eben geschilderte Methode zur Festung des ersten Hauptsatzes verwandt sei, müssen dQ und dA als Funktionen des Differentialen dx_1, dx_2, \dots, dx_n bekannt sein, was eine rein experimentelle Arbeit ist.

Neben der eben geschilderten Anwendungsmöglichkeit des ersten Hauptsatzes gibt es noch eine andere Verwendung desselben, die zwar — im gleichfalls darauf beruht, daß der Wert der Energie U nur abhängt vom gegenwärtigen Zustande, also jedwem wieder derselbe ist, wenn die betrachtete Substanz wieder in ihren Anfangszustand zurückkehrt. Sei der Anfangszustand (1), die Energie in ihm U_1 , so wollen wir nun Wärme Q und Arbeit A derartig einführen, daß der Körper durch beliebig viele Zwischenzustände hindurch schließlich wieder in den Zustand (1) kommt. Dann ist seine Energie wieder U_1 , also folgt aus (16) unmittelbar:

$$(18) \quad 0 = Q + A,$$

d. h. bei einem solchen Prozesse, den man in leicht verständlicher Weise einen „Kreisprozeß“ nennt, ist die Summe von zugeführter Arbeit und Wärme gleich Null, oder, da eine abgegebene Wärme als negativ eingeführt und nach außen geleistete Arbeit betrachtet werden muß: Bei einem Kreisprozesse wird die ganze zugeführte Wärme in Arbeit oder die ganze zugeführte Arbeit in Wärme verwandelt.

Diese Kreisprozesse haben daher für die Praxis die größte Bedeutung. Denn man kann zwar mit ihrer Hilfe nicht Arbeit aus nichts gewinnen — das verbietet ja gerade der erste Hauptsatz —, aber man kann mechanische Arbeit aus Wärmeenergie gewinnen, wie es in der Dampfmaschine und in den Motoren geschieht. Auch in der Theorie sind diese Kreisprozesse von der größten Bedeutung, weil die Energie in den Kreislauf gar nicht mehr eingeht, man sich also um dieselbe gar nicht zu kümmern braucht.

Bei der Anwendung des ersten Hauptsatzes werden wir uns vielfach auf die Betrachtung der Masseneinheit des gerade untersuchten Stoffes beschränken können. Denn die innere Energie U hängt offenbar nur in der Weise von der Gesamtmasse M ab, daß sie derselben proportional ist. Wir können den Quotienten $\frac{U}{M}$ als „spezifische Energie“ bezeichnen, die nurmehr von der Gesamtmasse gänzlich unabhängig und nur noch vom inneren Zustande der Substanz abhängig ist. Wir wollen daher für die spezifische Energie einen besonderen Buch-

stehen einführen und die durch α bezeichnen; wir wählen fernerhaupt für die auf die Masseneinheit bezüglichen „spezifischen“ Größen denselben kleinen Buchstaben, wie er groß zur Bezeichnung der auf die Masse M bezüglichen Größen dient. Den Gleichungen (14) und (30) treten also vor: Seite:

$$(14a) \quad d\alpha = \bar{X}q + \bar{X}\alpha,$$

$$(30a) \quad 0 = q + \alpha,$$

wenn q und α die der Masseneinheit zugehörigen Wärmemengen und Arbeiten bezeichnen. Durch einfache Multiplikation mit der Gesamtmasse M gehen diese Gleichungen in (14) und (30) über, wie es sein muß.

III. Zustandsgleichung: ideale Gase.

Wir müssen nun zunächst die Eigenschaften feststellen, von denen der innere Zustand eines betrachteten Körpers abhängt. Wir werden in dem meisten Fällen voraussetzen können, daß alle Körper einem gleichmäßigen Drucke p , der auf ihre Oberfläche wirkt, ausgesetzt sind. Wie wir in der Elastizitätstheorie (Bd. I, pag. 197) ausführlich auseinandergesetzt haben, reduzieren sich dann im Gleichgewichtszustande die Spannungskomponenten $X_x, Y_x, Z_x, X_y, Y_y, Z_y$ in folgender Weise:

$$X_x = Y_y = Z_z = p; \quad X_y = Y_x = Z_x = 0,$$

d. h. der innere Zustand des Körpers hängt, statt im allgemeinen von sechs Größen, nur noch von einer, nämlich dem inneren Drucke ab, der im Gleichgewichtszustande gleich dem äußeren ist. Der innere Druck p hängt nun offenbar ab von der inneren Beschaffenheit der Substanz, also von ihrer chemischen Natur und der Temperatur θ , aber nicht von der Masse M und dem Volumen V derselben. Denn gleichzeitige Verdopplung der Masse und des Volumens ändert ja den inneren Zustand nicht; der Druck kann also nur abhängen von dem Verhältnisse $\frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$,

d. h. von der Dichte ρ . Wir werden statt dessen den reciproken Wert der Dichte

$$\frac{1}{\rho} = v$$

einführen, der das „spezifische Volumen“ (Volumen der Masseneinheit) heißt. Bedeutet V das Volumen der Masse M , so ist natürlich

$$V = Mv.$$

Für eine und dieselbe Substanz, d. h. bei unveränderter chemischer und physikalischer Zusammensetzung, kann also der Druck nur abhängig sein von der Temperatur θ und dem spezifischen Volumen v ; es muß folglich für jede Substanz eine Gleichung von der Form existieren:

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} p = f(v, \theta), \quad \text{oder} \\ p(p, v, \theta) = 0, \end{array} \right.$$

als die „Zustandsgleichung“ der Substanz bezeichnet wird und in jedem Falle experimentell zu bestimmen ist, sofern es nicht gelingt, sie aus besonderen Hypothesen über die Struktur der betreffenden Substanz theoretisch herzuleiten, was im allgemeinen nicht der Fall ist.

Wir haben es also unter dieser im Eingang dieser Nummer gemachten Voraussetzung im allgemeinen zu tun mit nur zwei Variablen, wie wir dies schon früher als häufigsten Fall erwähnt haben, als die wir eine neben der Temperatur θ das spezifische Volumen v oder den Druck p wählen können; welche Bestimmung im einzelnen Falle getroffen wird, hängt von praktischen Erwägungen ab.

Die einfachsten Stoffe, für die es gelungen ist, die Form der Zustandsgleichung experimentell — und aus gewissen Voraussetzungen auch theoretisch, wozu später zurückzukehren sein wird — aufzufinden, sind Gase, die weit von ihrem Verflüssigungspunkte entfernt sind und unter geringem Druck stehen. Als vorzügliche Repräsentanten seien genannt: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Luft, die Edelgase, und unter diesen von allem Helium.

Zunächst haben Boyle und Mariotte festgestellt, daß bei konstanter Temperatur θ das Produkt aus Druck und spezifischem Volumen konstant ist:

$$(22) \quad p v = \text{Const.},$$

wobei p und v zwei zusammenhängende Werte von Druck und spezifisches Volumen bei der nämlichen Temperatur θ bezeichnen. Diese Gleichung, die Boyle-Mariottesches Gesetz bezeichnet, gilt für alle Temperaturen, wofür es nicht der Verflüssigungstemperatur zu nahe liegt.

Ein weiteres Gesetz hat Gay-Lussac aufgestellt; es besteht aus der Abhängigkeit des spezifischen Volumens v bei konstantem Druck p von der Temperatur θ . Es lautet:

$$(23) \quad v = v_0 (1 + \alpha \theta),$$

wenn v das spezifische Volumen beim Druck p und der Temperatur θ und v_0 denselben bei dem nämlichen Druck p und der Temperatur θ^0 bedeutet; α ist eine Konstante, die der „ kubische Ausdehnungskoeffizient“ genannt wird; dieser hat für alle Gase gegenüber demselben Wert, nämlich:

$$(24) \quad \alpha = \frac{1}{273}.$$

Die beiden Gesetze (22) und (23) können zusammengefaßt werden durch folgende Überlegung: Es sei, wie oben, v_0 das Volumen der Masseneinheit bei einem Drucke p_0 bei der Temperatur θ^0 ; diese werde bei konstantem Drucke p_0 auf θ erhöht, wobei das Volumen in v' übergeht. Nach Gay-Lussac ist dann ebenfalls, da v' und v_0 zum selben Drucke p_0 , aber verschiedenen Temperaturen gehören:

$$v' = v_0 (1 + \alpha \theta),$$

und immer gilt nach Boyle-Mariottes, da p , v , p_0 , v' sich sämtlich auf die Temperatur θ beziehen:

$$p v = p_0 v' ;$$

also folgt durch Kombination:

$$(III) \quad p v = p_0 v_0 (1 + \alpha \theta) ,$$

oder wenn wir diese Gleichung folgendermaßen schreiben:

$$p v = p_0 v_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + \theta \right)$$

und $p_0 v_0 \alpha$ durch C , die Größe $\frac{1}{\alpha} + \theta$ durch T bezeichnen:

$$(IV) \quad p v = C T .$$

Die Größe $T = \frac{1}{\alpha} + \theta$ ist die um 273 Grad verschobene Temperatur in Celsiusgraden; der Punkt $\theta = -273^\circ$, bei dem nach Aussage von (II) der Druck des Gases verschwinden würde (wenn die Gleichung bis dahin noch Gültigkeit besitzt), heißt der „absolute Nullpunkt“, die von diesem Nullpunkte an gezählte Temperatur $T = \frac{1}{\alpha} + \theta$ die „absolute Temperatur“, genauer die „absolute empirische Temperatur“.

Es ist klar, daß es sich wegen der außerordentlichen Gleichartigkeit im Verhalten der Gase empfiehlt wird, statt der bisher benutzten Thermometere mit Quecksilber (oder einer anderen Flüssigkeit) ein solches mit Gasfüllung zu verwenden. Wir gewinnen dadurch praktisch eine Temperaturskala, die viel exakter ist und weiter reicht, als dies bisher der Fall war. Nur wenn wir in Gebiete kommen, in denen die bisher besprochenen Gase nicht mehr gelten und sich individuelle Abweichungen ereignen, die das ideale Gas beobachtbar machen, versagt auch diese neue Temperaturskala. Eine wirklich in aller Strenge vom Material unabhängige Definition der Temperatur werden wir erst im dritten Kapitel verrückte der zweiten Hauptgesetze erhalten können. Bis dahin definieren wir die Temperatur durch den Gasbarometer.

Die Konstante C in Gl. (IV) variiert von Gas zu Gas; darin drückt sich die Abhängigkeit der Zustandsgleichung von der chemischen Natur des Gases aus. Wir wollen wir jetzt feststellen. Hierher haben wir aber die Natur des Gases nicht vorausgesetzt, vielmehr ist (II) die rein experimentell gewonnene Gesetz.

Wir wollen uns aber aus einer Hypothese anschließen, auf die wir später ausführlich zurückkommen werden, nämlich das, daß die Gase, wie alle Körper, aus kleinen gleichartigen Teilchen zusammengesetzt sind, die wir „Moleküle“ nennen. Die Masse eines Moleküls bezeichnen wir durch μ ; gewöhnlich wird diese Größe angegeben als „absolutes Molekulargewicht“ bezeichnet, während es „absolute Molekülmasse“ heißen sollte. Diese Größen μ haben hier (und in der reinen Chemie) keine Bedeutung, wohl aber gewisse Größen m , die sogenannten „relativen Molekülmassen“, gewöhnlich ganz ungenau einfach „Mole-

„Molekulargewichte“ genannt. Die Größen m sind dem wirklichen Molekulargewicht μ proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor aus praktischen Gründen so bestimmt wird, daß für gewöhnlichen Sauerstoff O_2 das Molekulargewicht m gleich 32,00 gesetzt wird. Bemerkt sei, daß die Größen m , d. h. die vom Chemiker sogenannte Molekulargewichte genannten Größen, sich auf chemischem Wege bestimmen lassen, während die absoluten Molekulargewichte μ nur auf physikalischem Wege gewonnen werden können.

Zur Vorbereitung des Folgenden betrachten wir ein Quantum Gas von m Gramm, d. h. von m Mol Gramm, als das (relative) sogenannte Molekulargewicht 1 enthaltend. Eine Masse von m Gramm nennt man ein „Grammstück“ oder ein „Mol“ der betreffenden Substanz. Ein Mol O_2 sind also 32,0 Gramm O_2 . Das Volumen des Mols sei $V = m \cdot v$. Offenbar ist dann nach (24):

$$(27) \quad V = m v = \frac{m C T}{p}.$$

Jetzt sehen wir eine weitere Hypothese von Avogadro kennen, die folgendes besagt: Gleiche Volumina beliebiger Gase besitzen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleiche Anzahl Moleküle. Von hier aus ein Grammstück beliebiger Gase stets dieselbe Molekülnzahl, was folgende Betrachtung zeigt.

Für zwei Gas Gase, z. B. H_2 , O_2 , H_2 seien die wahren Molekulargewichte μ_{H_2} , μ_{O_2} , μ_{H_2} . Die chemischen „Molekulargewichte“ dieser Gase sind dann

$$m_{H_2} = k \mu_{H_2}; \quad m_{O_2} = k \mu_{O_2}; \quad m_{H_2} = k \mu_{H_2},$$

wobei der Proportionalitätsfaktor k so bestimmt wird, daß $m_{H_2} = 32$ wird, d. h. $k = \frac{32}{\mu_{H_2}}$.

Daher sind die Molekulargewichte der übrigen Gase

$$m_{H_2} = \frac{32 \mu_{H_2}}{\mu_{H_2}}, \quad m_{O_2} = 32, \quad m_{H_2} = \frac{32 \mu_{H_2}}{\mu_{H_2}}.$$

Jetzt betrachten wir einmal jedes der drei Gase. Ist bez. N_{H_2} , N_{O_2} , N_{H_2} die Anzahl der Moleküle im Mol, so ist natürlich $N_{H_2} \cdot \mu_{H_2} = m_{H_2}$, die Masse eines Mols H_2 , von. Daher also:

$$N_{H_2} \mu_{H_2} = m_{H_2}; \quad N_{O_2} \mu_{O_2} = m_{O_2}; \quad N_{H_2} \mu_{H_2} = m_{H_2};$$

also:

$$N_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{\mu_{H_2}} = \frac{32 \mu_{H_2}}{\mu_{H_2} \mu_{H_2}} = \frac{32}{\mu_{H_2}}; \quad N_{O_2} = \frac{32}{\mu_{O_2}}; \quad N_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{\mu_{H_2}} = \frac{32}{\mu_{H_2}}.$$

d. h. $N_{H_2} = N_{O_2} = N_{H_2}$ wie behauptet wurde.

Demgemäß hat nach der Avogadro'schen Hypothese das Volumen V eines Grammoleküls verschiedener Gase bei demselben Druck und derselben Temperatur stets denselben Wert. Mit anderen Worten: Das Volumen eines Grammoleküls

verschiedener Gase ist eine universelle Funktion von Druck und Temperatur.

Es setzen also aus Gl. (27), die oben \mathcal{F} als Funktion von T und p darstellt, alle individuellen Stoffkonstanten hervor, d. h. es muß sein:

$$(28) \quad mC = R,$$

wo R eine allen Gasen gemeinsame, universelle Konstante ist. Die Gleichung nimmt dabei die Gestalt an:

$$(29) \quad \mathcal{F} = \frac{R}{m} \frac{T}{T},$$

oder noch einfacher, auf die Mal bezogen:

$$(30) \quad p = \frac{RT}{V}.$$

R wird die „absolute Gaskonstante“ genannt. Ihr Wert und ihre Dimension sind leicht zu bestimmen.

Für letztere folgt aus (28) sofort, da der Druck eine Kraft pro Flächeneinheit, also von der Dimension $ML^{-1}T^{-2}$; $\frac{1}{V}$ eine Masse pro Volumeneinheit, also von der Dimension ML^{-3} ist:

$$[ML^{-1}T^{-2}] = \frac{[R]}{[M]} \cdot \frac{[mC]}{[V]}.$$

also:

$$(31) \quad [R] = \left[\frac{ML^2T^{-2}}{gmol} \right] = \left[\frac{erg}{gmol} \right].$$

Zur Bestimmung des Wertes von R brauchen wir nur für ein beliebiges Gas, z. B. Sauerstoff (O_2), drei zusammengehörige Werte von p , T , v zu nehmen, so folgt nach (30) mit $m_0 = 32,00$ ohne weiteres R . Wir wählen p gleich dem normalen Drucke einer Atmosphäre, d. h. gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe; $T = 273$ Grad absolute Eiskälte. Der Druck einer Atmosphäre beträgt in absoluten Einheiten, d. h. Dynen pro Quadratzentimeter:

$$(32) \quad 1 \text{ Atm.} = 76 \cdot 981 \cdot 12,356 \frac{dyn}{cm^2} = 9081350 \frac{dyn}{cm^2}.$$

Ferner ist für Sauerstoff bei diesem Drucke und bei 273 Grad also:

$$\frac{1}{v_0} = \rho_0 = 0,001293 \text{ gr/cm}^3,$$

so daß wir folgende zusammengehörigen Werte von p , v , T für O_2 erhalten:

$$(33) \quad \begin{cases} p = 9081350 \text{ dyn/cm}^2, \\ \frac{1}{v} = 0,001293 \text{ gr/cm}^3, \\ T = 273. \end{cases}$$

Damit ergibt sich nach (58) für R der Wert:

$$(59) \quad R = 8,315 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{erg}}{\text{grad}} \right].$$

Selbstverständlich hängt der Wert von R , da v eine Dimension hat, von dem gewählten Maßsystem ab.

Wir haben die oben aus der „Avogadro'schen Regel“ folgende Tatsache benutzt, daß das Volumen eines Mols beliebiger Gase denselben Wert hat, wenn Druck und Temperatur derselben sind. Wir wollen diesen Wert bestimmen, wobei wir $T_0 = 273^\circ$, $p_0 = 1$ Atm. wählen. Im absoluten Maßsystem findet man dann bei T die folgenden Zahlen:

Wasserstoff	22,416,7 cm ³
Sauerstoff	22,414,0 „
Kohlendioxid	22,408,4 „
Kohlensäure	22,414,6 „
Ammoniak	22,416,9 „

Der Mittelwert beträgt 22,412 cm³ gleich 22,412 Litern; das ist also das gemischte Molvolumen eines Mols bei 0 Grad Celsius und Atmosphärendruck.

Bisher sprechen wir nur von chemisch einheitlichen Gasen; doch gilt die Zustandsgleichung nach Avogadro der Mischung auch für Gemische, nur hat man dann statt des Molbegriffs einen auf besondere Weise gebildeten Mittelwert der Molbegriffe zu nehmen. Seien z. B. in einem Gemische k_1 Gassen der Komponenten mit dem Molbegriff m_1 , k_2 Gassen mit dem Molbegriffe m_2 usw. vorhanden, so wird der Mittelwert m in folgender Weise gebildet:

$$(60) \quad \frac{k_1 + k_2 + \dots}{m} = \frac{k_1}{m_1} + \frac{k_2}{m_2} + \dots$$

Diese Gleichung ist einer einfachen Deutung fähig. Denn die Größen $\frac{k_1}{m_1}$, $\frac{k_2}{m_2}$, ... bedeuten offenbar die Anzahl Mole, die von der ersten, zweiten usw. Komponente in dem Gemisch vorhanden sind. Denn sagt die Gleichung aus, daß das Gemisch sich so verhält wie ein chemisch einheitliches Gas mit derselben Molzahl, die den Komponenten zusammengenommen zukommt.

Bezeichnen wir die den einzelnen Komponenten zukommenden Molzahlen mit n_1 , n_2 , ... setzen wir also

$$\frac{k_1}{m_1} = n_1, \quad \frac{k_2}{m_2} = n_2, \quad \dots$$

und nennen wir ferner das Gesamtvolumen

$$(k_1 + k_2 + \dots) v = V,$$

wo v das spezifische Volumen des Mischgases ist, so schreibt sich mit dem

obigen Werte des mittleren Molekulargewichtes die Zustandsgleichung des Gaselements:

$$p = R(p_1 + p_2 + p_3 + \dots) \frac{T}{T_0}.$$

Sie ist natürlich nicht auf die Masseinheit, sondern auf die Gesamtmasse gleich $(p_1 + p_2 + \dots)$ bezogen. Nun können wir sie in folgender Weise schreiben:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = R(p_1 + p_2 + p_3 + \dots) \frac{T}{T_0}.$$

72

$$p_1 = \frac{R p_1 T}{T_0}.$$

$$p_2 = \frac{R p_2 T}{T_0}.$$

$$p_3 = \frac{R p_3 T}{T_0}.$$

$$\dots \dots \dots$$

gestellt ist. Die Größen p_1, p_2, \dots sind diejenigen Drücke, die die erste, zweite usw. Komponente ausüben würde, wenn sie allein vorhanden wäre und das gesamte Volumen T einnahm; sie heißen deshalb die „Partialdrücke“. Wir haben daher die beiden Sätze:

Der Gesamtdruck einer Gasmischung ist gleich der Summe der Partialdrücke (Dalton'scher Gesetz), und:

Bei einer Gasmischung fällt jedes Gas das ganze Volumen der Mischung aus, als ob die übrigen nicht vorhanden wären.

Die Zustandsgleichung (20) gilt, wie ganz exakte Messungen ergeben haben, nur annäherlich; je stärker der Druck und je tiefer die Temperatur ist, d. h. je näher der Gas den Bedingungen kommt, unter denen Verflüssigung eintritt, um so stärker werden die Abweichungen. Man denkt sich nun eine ideale Substanz, die streng der Gl. (20) gehorcht, und nennt diese ein „ideales Gas“. Fortlich steht diese Bezeichnung noch nicht aus, und wir werden in späteren Kapiteln noch mehr Eigenschaften dem Begriffe des idealen Gases hinzufügen. Die realen Gase gehorchen der Zustandsgleichung (20) nur mit mehr oder minder großer Annäherung; natürlich gilt für sie auch in Strenge das Dalton'sche Gesetz der Partialdrücke nicht mehr. In der Nähe der Verflüssigung wird diese Abweichung beträchtlich, wovon wir später (Nr. 26) eingehender werden.

26. Die Arbeit der äußeren Kräfte, speziell des Druckes; quasistatische Prozesse.

Wir haben im Vorhergehenden als einzige Art von äußeren Kräften, die auf unser System einwirken, einen unbedeutend zur Oberfläche wirkenden Druck p angenommen (Fig. 12), dem wir jetzt für einen Augenblick das Seiten s hinzufügen werden, um anzudeuten, daß wir den äußeren Druck p_s

gemein, das vom inneren Druck p_i im allgemeinen zu unterscheiden ist. Beide Werte stimmen nur im Falle des Gleichgewichtes überein.

In Fig. 12 sei O die (geschlossene) Oberfläche des betrachteten Systems; wir betrachten eine Masse M , die Oberfläche AO umschließt ein Volumen V . Nehmen wir ein Flächenelement dO der Oberfläche, so ist die äußere Kraft, die auf dieses Element wirkt, $p_a dO$. Durch diese Kraft wird im allgemeinen eine Deformation der Oberfläche eintreten, indem jedes Oberflächenelement dO in Richtung der inneren Normale n um ein Bruchteil dn verschoben wird. Dabei ist die unendlich kleine Arbeit, die von der Kraft $p_a dO$ geleistet wird, offenbar gleich $p_a dO dn$. Der



Fig. 12.

absoluten an dem Körper wirkenden Kräfte lassen also eine äußere Arbeit $P_d = \sum p_a dO dn$ oder $P_d = p_a \int dO dn$, wobei das Integral über die ganze Oberfläche O zu erstrecken ist. Es wird also nach der Verdrängung jedes Oberflächenelementes dO in der Richtung n die Oberfläche selbst in die punktierte Lage der Fig. 12 übergegangen sein, und man erkennt leicht, daß $\int dO dn = |\delta V|$ ist, d. h. gleich der absolut genommenen Änderung des Volumens V des Systems. Da dO seiner Natur nach stets positiv ist und bei positiven dn , wie nach die Figur anzeigt, δV stets kleiner als Null ist, so muß weiter noch das Minuszeichen eingebracht werden:

$$\int p_a dO dn = -\delta V.$$

Durch geht die unendlich kleine Arbeit P_d über in:

$$(86) \quad P_d = -p_a \delta V.$$

Hat man es mit der Masseneinheit zu tun, so ist die unendlich kleine Arbeit $\delta' s$ pro Masseneinheit gleich:

$$(86a) \quad \delta' s = -p_a \delta v.$$

Es tritt dann einfach das spezifische Volumen v an Stelle des Gesamtvolumens V . Ist die Verdrängung nicht unendlich klein, sondern endlich, das betrachtete System über vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2

bringend, so ist die dazu aufzuwendende Arbeit A_{12} bzw. pro Masse, einheit a_{12} :

$$(87) \quad A_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p_n dV,$$

bzw.

$$(87a) \quad a_{12} = - \int_{v_1}^{v_2} p_n dv.$$

Man erkennt hier bereits, daß der Arbeitsausdruck sehr unter die p_n Nummer 30 erweiterte allgemeine Form $-\sum X_i dx_i$ einordnet, und daß die Wahl des fertigen Zustandes der äußeren Kraft gerechtfertigt erscheint. Der Druck ist eben eine Kraft (im allgemeinen Sinne der Mechanik), die die Koordinate V zu verkleinern tendiert ist.

Im allgemeinen wird p_n nicht gleich dem inneren Druck p_i sein, welche letzterer in der Zustandsgleichung mit T (bzw. v) und T verknüpft ist. Gleichheit des inneren und äußeren Druckes tritt nur im Gleichgewichtszustande ein; allgemein kann der äußere Druck größer, gleich oder kleiner als der innere sein. Wenn z. B. p_n zu p_i ist, so ist die gesamte (innere und äußere) Kraft, die auf das Flächenelement dO wirkt: $(p_n - p_i) dO$, und diese wird eine solche Beschleunigung und Geschwindigkeit von dO in dem einen oder andern Sinne erzeugen. Umgekehrt, wenn der geschilderte Arbeitsprozeß mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, so muß natürlich die Differenz $(p_n - p_i)$ einen endlichen Wert haben, der im übrigen ganz beliebig sein kann. Jedenfalls hängt die äußere Arbeit, d. h. dasjenige, die in die Gl. (14) des ersten Hauptsatzes einzugehen hat, nur von p_n ab, und das kann willkürlich vorgeschrieben werden. Nur in dem Falle, daß $p_n = p_i$ ist, kann die äußere Arbeit in Zusammenhang mit p_i , dem inneren Druck, gebracht werden. Daß dies ein großer Vorteil ist, beachtet ein, wenn man bedenkt, daß p_i als Funktion von v und T durch die Zustandsgleichung gegeben ist. Allerdings ist dann die gesamte Kraft auf dO , nämlich $(p_n - p_i) dO$ offenbar gleich Null, d. h. der Prozeß geht gar nicht vor sich, oder anders ausgedrückt: er geht mit der Geschwindigkeit „Null“ vor sich. Recht $p_n = p_i$ zu machen, wäre also gleichbedeutend mit einem Verzicht auf die Realisierung eines Prozesses überhaupt. Aber wir können wenigstens p_n und p_i einander so nahe gleich machen, daß ihre Differenz beliebig klein wird. Der betrachtete Prozeß geht dann allerdings beliebig langsam, im Grenzfalle unendlich langsam vor sich, d. h. mit unendlich kleiner Geschwindigkeit. Aber das schadet in der Wärmetheorie in Betracht auf den ersten Hauptsatz nichts, da die Zeit für uns gar keine Rolle spielt. Der erste Hauptsatz stellt ja eine Relation dar, die „zeitlos“ ist, die für jeden Moment gilt, und die Magere oder kleinere Dauer eines Prozesses spielt dabei gar keine Rolle.

Eis so vor sich gehender Prozeß ist beliebig wenig, in der Grenze unendlich wenig, von einem Gleichgewichtszustande verschieden, und man

nimmt dann solchen daher einem „quasistatischen“ Prozeß. Wir werden später die analoge Festsetzung, die wir hier für den Druck getroffen haben und die man die „mechanische Bedingung für den quasistatischen Prozeß“ nennen kann, auch für die Temperatur treffen. Ein Temperaturausgleich zwischen zwei Substanzen erfolgt je nach so mucher, je größer die Temperaturdifferenz zwischen ihnen ist. Lassen wir beide Temperaturen nur unendlich wenig verschieden sein, so geht auch dieser Prozeß, z. B. der der Wärmeleitung, unendlich langsam oder „quasistatisch“ vor sich. Gleichheit der beiden Temperaturen ist also die „thermische Bedingung für einen quasistatischen Prozeß“, womit wir allerdings in diesem Moment nicht zu beschäftigen haben. Allgemein jedoch verstehen wir unter einem quasistatischen Prozeß, bei dem mechanische und thermische Änderungen vor sich gehen, einen solchen, bei dem der innere Druck bis auf unendlich Kleines gleich dem äußeren Druck ist und bei dem die auftretenden Temperaturdifferenzen gleichfalls unendlich klein sind.

In unserem Falle geht für einen quasistatischen Prozeß Gl. (87) über in:

$$A_{21} = - \int_{V_1}^{V_2} p_i dV$$

bzw. Gl. (87a) für die Masseneinheit:

$$a_{21} = - \int_{V_1}^{V_2} p_i dV.$$

oder, wenn wir jetzt den Index i als überflüssig betrachten:

$$(88) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{21} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad dA = - p dV, \quad \text{bzw.} \\ a_{21} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad da = - p dV. \end{array} \right.$$

wobei jetzt infolge der Zustandsgleichung $p = p(v, T)$ ist. Im Falle eines idealen Gases haben wir nach (80) speziell die beiden Formeln für die Arbeit pro Masseneinheit:

$$(89) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{21} = - \frac{R}{m} \int_{V_1}^{V_2} \frac{p dV}{v}, \\ da = - \frac{RT}{m v}. \end{array} \right.$$

aus denen durch Multiplikation mit der Gasmassenzahl M die entsprechenden Formeln für beliebige Massen hervorgehen.

Man sieht auch an diesen speziellen Ausdrücken, daß dA ein allgemeines kein totales Differential einer Funktion der Zustandsvariablen, z. B. von v und T ist, d. h. daß A , keineswegs nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig ist. Denn der zweite Ausdruck (32) ist gar nicht integrierbar, solange nicht T als Funktion von v gegeben ist, d. h. solange nicht die spezifische Art des Überganges von v_1 in v_2 angegeben ist. Ist etwa der Übergang so vorgeschrieben, daß $T = p(v)$ sein soll, so hat man in (32) zu setzen:

$$dA = - \frac{R}{m} \frac{p(v)}{p} dv,$$

und das hat einen bestimmten Wert, der natürlich von $p(v)$, d. h. von der Art und Weise des Überganges, oder wie wir in Zukunft kurz sagen werden, von dem Wege abhängt, nicht nur vom Anfangs- und Endzustand.

Im Vorhergehenden ist vorausgesetzt worden, daß das System nur von zwei Variablen abhängt, was im allgemeinen nur der Fall ist, wenn eben ein solcher Druck senkrecht auf die Oberfläche desselben wirkt. Die gleichen Erwägungen lassen sich jedoch auch anstellen, wenn wir den allgemeinen Arbeitsausdruck, den wir in Nr. 30 schon bereits hatten, gebrauchen:

$$dA = - \sum_i X_i da_i.$$

Auch hier sind zunächst die Größen X_i äußere Kräfte, die nur im Gleichgewichtszustande entsprechenden inneren gleich sind. Indem man also auch hier quasistatische Prozesse ins Auge faßt, hat man hier das der Aufstellung der Zustandsgleichung analoge Problem zu lösen, die inneren Kräfte X_i als Funktionen der Zustandsvariablen herzustellen: da rein statisches Problem. Für eine Reihe von speziellen Fällen ist dasselbe im Bd. I, Kap. 18 gelöst worden; wir werden im Bedarfsfälle darauf zurückgreifen.

31. Die Energiegleichung der stationären Gase; der Versuch von Gay-Lussac und Thomson-Joule.

Es handelt sich nun darum, die innere Energie U eines idealen Gases als Funktion der Koordinaten, als welche wir v und T nehmen wollen, festzustellen. Das kann natürlich nur unter Zuhilfenahme eines Versuches geschehen, und als solcher ist zuerst von Gay-Lussac und später von Joule in folgender Weise angestellt worden (Fig. 12):

Es bedeuten A und B zwei durch einen Hahn verbundene starrewandige Gefäße; im Beginn des Versuches sei ein Gas in A enthalten; das spezifische Volumen desselben sei v_1 , die absolute Temperatur T_1 ; der Hahn ist geschlossen, B evakuiert. Das Ganze befindet sich in einem Wasserbade, in dem Thermometer eingetaucht sind. Es wird nun der Hahn

geöffnet, so daß das Gas sich auf die beiden Gefäße *A* und *B* verteilt, wobei das spezifische Volumen sich auf v_2 vergrößert; es fragt sich, ob die ursprüngliche Temperatur T_1 sich ändert. Eine Änderung der Temperatur hätte sich — grundsätzlich wenigstens — an den Thermometern im umgebenen Wasser bemerkbar machen müssen, da diese ein Thermometer von dem Gefäße zum Wasser (oder umgekehrt) sich gefüllt hätte.

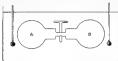


Fig. 13

Der Versuch ergab, daß die im Wasser befindlichen Thermometer keine Temperaturänderungen anzeigten, so daß also auch keine Temperaturänderung des Gases eingetreten sein kann. Wenigstens war dies der Schluß von Gay-Lussacs. Auf diesen Prozeß wenden wir nun den ersten Hauptsatz gemäß Gl. (35) an:

$$U_2 - U_1 = Q + A.$$

Wärmemenge Q ist dem Gas weder zugeführt, noch ist welche von ihm abgeführt worden; also ist $Q = 0$. Da innen das Gas in starre Wände eingeschlossen bleibt, so kann der äußere Druck keine Arbeit leisten; es ist also auch $A = 0$. (Schemmel bemerkt, erstens man in diesem Prozesse ein Beispiel dafür, daß innere und äußerer Druck durchaus nicht gleich sind; für die Berechnung der äußeren Arbeit darf nur der äußere Druck eingesetzt werden, was hier, wie oben erwähnt, das Resultat 0 liefert). Nichts ändert der erste Hauptsatz die Beziehung:

$$U_2 = U_1,$$

d. h. die Energie des Gases ist in beiden Zuständen dieselbe geblieben. Schreiben wir U ausführlich mit Hinzufügung der Argumente, so lautet die letzte Gleichung:

$$(46) \quad U(n_2, T_2) = U(n_1, T_1),$$

da ja die Temperatur T_2 unverändert bleibt, n_2 dagegen in n_1 übergeht. Da trotz der Änderung der einem Zustandsvariablen v die Energie U ungeändert bleibt, kann U von v überhaupt nicht abhängen, wie der Gay-

Lavoisier'sche Versuch richtig ist; es wäre also nach Gay-Lussac für Gase allgemein zu setzen:

$$(141) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \\ U = f(T). \end{cases}$$

Die Energie eines Gases wäre also nur Funktion der absoluten Temperatur, nicht des spezifischen Volumens.

Der Gay-Lussac'sche Versuch ist indessen nicht genau genug, weil wegen der sehr großen spezifischen Wärme des Wassers eine etwaige Temperaturänderung der Thermometer eine nicht erhebliche Temperaturänderung des Gases verursacht, und sich also geringe Temperaturänderungen des Gases in den Beobachtungsfehlern verliessen können. Deshalb haben W. Thomson und J. E. Joule²⁾ in einer Reihe glänzender

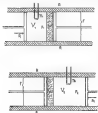


Fig. 14.

Abhandlungen in den Jahren 1853/1854 und 1862 den Gay-Lussac'schen Versuch in zweifachfacher Weise wiederholt bzw. abgeändert (Fig. 14).

In der Figur bedeutet E ein Rohr aus schlecht wärmeleitendem Material; es war in dem erwähnten Versuche aus Buchenbaumholz angefertigt. In demselben befindet sich ein poröser Wattepfropf W, links und rechts von demselben je ein verschließbarer Stempel, der den Querschnitt J des Rohres ganz ausfüllt.

²⁾ W. Thomson, *Math. u. phys. Papers*, Bd. I, pag. 358; J. E. Joule, *Scientific Papers*, Bd. II, p. 315ff.

Im Beginn des Versuches (obere Figur) befindet sich der rechte Stempel unmittelbar am Wattepfropf, der linke etwas in der Stellung, die in der oberen Fig. 14 schon beschrieben ist; zwischen den beiden Stempeln befindet sich das zu untersuchende Gas, das unter diesen Umständen den Druck p_1 und das Volumen V_1 haben mag. Wenn jetzt auf den linken Stempel ein äußerer Druck ausgeübt wird, der sehr wenig größer ist als p_1 , so setzt sich der Stempel langsam nach rechts in Bewegung, drückt das Gas immer weiter den konstanten Druck p_2 durch den porösen Pfropf hindurch; das Gas verdrängt allmählich den rechten Stempel, auf dem ein äußerer Druck p_2 lastet, nach rechts. Am Ende des Processes (untere Figur) steht der linke Stempel dicht am Wattepfropf, der rechte Stempel hat eine derartige Stelle inne, daß der konstante Druck des Gases bis auf unendlich Kleines gleich dem Druck p_2 ist, während das Volumen V_2 sehr mag. So der unendlich langsamen Verdrängung des Gases als Grenze im Sinne endliche Arbeit aufgewendet worden: die gesamte äußere Arbeit brecht also darin, daß das Gas vom Druck p_1 und Volumen V_1 auf den Druck p_2 und das Volumen V_2 gebracht worden ist.

Die Arbeit zerfällt in zwei Teile: die Volumenänderung können wir uns so erzeugt denken, daß die Verdrängung des ersten Stempels unter dem konstanten Druck p_1 die Volumverminderung V_1 hervorbringt, darauf die Verdrängung des zweiten Stempels mit dem konstanten Druck p_2 die Volumvermehrung V_2 also haben wir:

$$A_{21} = + p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Wärmemenge Q wird dem System nicht zugeführt. Damit wird der erste Hauptsatz:

$$(44) \quad U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Die genaue Messung der Temperatur, die mittels Thermoelementen Th vor und hinter dem Pfropfen vorgenommen wurde, ergab tatsächlich eine Temperaturänderung bei sämtlichen benutzten Gasen. Dieselbe betrug pro Atmosphären Druckanstieg bei Luft, Sauerstoff, Stickstoff bei Zimmertemperatur ungefähr $-1,2^\circ\text{C}$, bei Kohlendioxid unter denselben Bedingungen etwa $-1,2^\circ\text{C}$; das Wasserstoff war die Änderung sehr viel kleiner, ungefähr $1/10^\circ$, und im umgekehrten Sinne. Bei Erhöhung der Temperatur nahmen die beobachteten Differenzen stark ab. Man bemerkt zunächst, daß die Gase im allgemeinen eben nur so kleinen Effekt zeigen, je weiter sie vom Verflüssigungspunkte entfernt sind; besonders bemerkenswert sind in diesem Hinsicht die reinen Gase Wasserstoff und Kohlendioxid. Durch Temperaturerhöhung nähert sich ein Gas im allgemeinen dem Verhalten des idealen Gases, da es sich vom Kondensationspunkte entfernt; dem entspricht die Abnahme des Effekts. Extrapoliert man dieses Ergebnis weiter, so gelangt man zu der Vor-

¹⁾ Auf gleichlicher Annahme eines einzigen Abhängigkeitsgesetzes beruhen die Messungen zur Verflüssigung der Luft von C. Linde und Hampson.

steht, daß bei idealen Gasen in der Tat die Temperaturabhängigkeit den Wert Null haben würde. Wir machen von jetzt ab diese Voraussetzung und nehmen diese Bedingung mit unter die Charakteristika des idealen Gases auf.

Dann fällt in Gl. (35) infolge der Zustandsgleichung, da die Temperatur für ideale Gase ja konstant bleibt, die äußere Arbeit $p_1 V_1 - p_2 V_2$ gerade fort, und es folgt, wie bei Gay-Lussac, aber mit der Beschränkung auf ideale Gase:

$$U(p_1, T) = U(p_2, T), \quad \text{d. h.}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Wir fügen also hinzu:

„Die Energie U eines idealen Gases ist lediglich eine Funktion der absoluten Temperatur.“

34. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf ideale Gase.

Die gesamte Form dieser Funktion erlaubt der erste Hauptsatz zu finden. Dieser stimmt für die Masseneinheit eines idealen Gases, unter Berücksichtigung des obigen Satzes, die Gestalt an:

$$(41) \quad \frac{dQ}{dT} dT = dQ = p dv = dQ = \frac{R}{v} T dv.$$

Mit dieser Gleichung wollen wir nun einige spezielle Prozesse untersuchen, um die physikalische Bedeutung der auftretenden Größen herzustellen.

a) Wir betrachten zunächst einen Prozeß, bei dem wir das spezifische Volumen v konstant halten („isochorischer Prozeß“). Dann läßt sich die Wärmezunahme dQ gleich $c_v dT$ setzen, wo c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen unseres idealen Gases bedeutet; es folgt dann:

$$\frac{dQ}{dT} dT = c_v dT.$$

also:

$$(42) \quad \frac{dQ}{dT} = c_v.$$

wenn die physikalische Bedeutung von $\frac{dQ}{dT}$ festgestellt ist. Integriert gibt diese Gleichung:

$$u = \int c_v dT + \text{Const.}$$

Die spezifische Wärme c_v eines idealen Gases kann man offenbar nicht von v abhängen, da sonst u dies auch tun würde, was entgegen dem Thomson-Foucaultschen Versuch wäre; c_v kann also nur Funktion von T sein. Das Experiment ergibt jedoch in sehr weiten Grenzen, daß c_v auch von der Temperatur unabhängig ist. Wir wollen daher, weiter ideal-

geraad, annehmen, daß für ein ideales Gas c_v eine absolute Konstante ist. Damit wird die Energie der Masseneinheit oder „spezifische Energie“ nach der letzten Gleichung:

$$(43) \quad u = c_v T + \text{Const.}$$

Mit (43) kann man auch die Zustandsgleichung $p = \frac{RT}{v}$ kombinieren und findet dann statt (40) die gleichwertige Formel:

$$(43a) \quad u = \frac{mR}{J} p v + \text{Const.},$$

die ich signal, wenn z. B. p statt T neben v als unabhängige Variable gewählt wird.

Die Gleichung des ersten Hauptsatzes nimmt daher für die Masseneinheit eines idealen Gases nach (43) die Gestalt an:

$$(44) \quad c_v dT = dq - p dv = dq - \frac{RT}{v} dv.$$

b) Wenden wir diese Gleichung zunächst auf einen Prozeß mit konstantem Druck an („isobarer Prozeß“) d. h. führen wir der Masseneinheit des Gases die Formmenge $dq = c_p dT$ zu, wo c_p die „spezifische Wärme bei konstantem Druck“ bedeutet. Dann ist nach (44):

$$(45) \quad (c_p - c_v) dT = p dv.$$

Dabei sind die Änderungen dT und dv zwei einander korrespondierende Veränderungen unter der Nebenbedingung konstanten Druckes. Sie sind also natürlich nicht unabhängig voneinander, sondern stehen wegen der Zustandsgleichung miteinander in Beziehung. Wir haben μ für diesen Fall aus der Zustandsgleichung:

$$dv = v = \frac{R}{p} \left(\frac{dT}{T} - \frac{T}{v} dv \right),$$

oder:

$$(46) \quad \left(\frac{dv}{v} \right)_p = \frac{T}{T}.$$

Setzen wir (46) in (45) ein, so folgt:

$$(c_p - c_v) \left(\frac{dT}{dT} \right)_p = (c_p - c_v) \frac{T}{T} = \frac{RT}{T},$$

oder endlich:

$$(47) \quad c_p - c_v = \frac{R}{m}.$$

Dies ist ein außerordentlich wichtiges Resultat. Es folgt zunächst daraus, daß für ideale Gase $c_p > c_v$ ist, da $\frac{R}{m}$ stets positiv ist; daß dies allgemein gilt, kann erst im IV. Kapitel, Nr. 43, gezeigt werden; ferner ist die Differenz $(c_p - c_v)$ unabhängig proportional dem Molekulargewicht des betreffenden idealen Gases. Die Größen $m c_p$, $m c_v$ nennt man entsprechend die „Molekularwärmen“ bei konstantem Druck (C_p) bzw.

Volumen (C_p), und man kann den Satz (49) so aussprechen: Die Differenz der Molekularwärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist gleich der absoluten Gaskonstante. Folger folgt sofort aus (49), daß für ein ideales Gas auch α_p bzw. C_p eine absolute Konstante ist.

Diese Gleichung bietet, wie jede konkrete Anwendung des ersten Hauptsatzes, eine Methode zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents. In unserer Schreibweise sind die Wärmemengen Q_p und Q_v in mechanischem Maß, in Erg., gemessen. Messen wir sie aber für einen Angablick in Kalorien, so haben wir ($\alpha_p - \alpha_v$) noch mit dem Reduktionsfaktor J , eben dem gesuchten mechanischen Wärmeäquivalente, zu multiplizieren, so daß (49) übergeht in:

$$(49a) \quad J(\alpha_p - \alpha_v) = \frac{R}{M}.$$

Dabei haben wir die spezifischen Wärmen überstrichen, um den Übergang zum anderen Maßsystem deutlich zu machen. Es ist also:

$$(49) \quad J = \frac{R}{M(\alpha_p - \alpha_v)},$$

und man hat nur $\alpha_p - \alpha_v$ für ein beliebiges ideales Gas zu bestimmen. Für Luft z. B. ist nach Regault:

$$\alpha_p = 0,2375 \frac{\text{cal}}{\text{gr}^\circ \text{C}},$$

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_v} = 1,40, \text{ also:}$$

$$\alpha_p - \alpha_v = 0,0603 \frac{\text{cal}}{\text{gr}^\circ \text{C}};$$

ferner das „mittlere Molekulargewicht“ der Luft im Sinne der Nr. II (vgl. Gl. (36), pag. 93):

$$M = \frac{28 \cdot 26}{(28 \cdot 26) + (16 \cdot 56)} = 28,9;$$

also folgt endlich für J :

$$J = \frac{8,313 \cdot 10^7}{28,9 \cdot 0,0603} = 4,18 \cdot 10^7 \text{ Erg.},$$

was sehr gut mit dem Werte nach Gl. (11) übereinstimmt.

Es sei bemerkt, daß dies im Prinzip die vorher erwähnte Methode von J. R. Mayer war, das mechanische Wärmeäquivalent zu bestimmen; man sieht, daß sie wesentlich auf dem Versuche von Gay-Lussac bzw. Thomson-Joule beruht; nur letzterer war damals bereits angestellt, aber, wie schon oben gesagt, nicht mit genügender Sicherheit, um die so wichtigen Ergebnisse darauf stützen zu können.

Man kann das noch etwas anders formulieren, indem man betont, daß Gl. (49) mehr enthält, als der erste Hauptsatz für sich allein aussagen kann, nämlich außer der Zustandsgleichung noch die Energie-

gleichung, die eben durch den Gay-Lussacs-Thomson-Joule-Versuch (in Verbindung mit dem ersten Hauptsatz) geliefert wird. Es ist interessant und wichtig, sich die Frage vorzulegen, was der erste Hauptsatz in Verbindung mit der Zustandsgleichung allein liefert. Wir haben versucht die Gleichung:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T d\tau + c_v dT = \delta' q = p d\tau,$$

wo nach (64):

$$(64a) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v$$

gelistet ist. Für einen Versuch bei konstantem Druck ($\delta p = 0$, $\delta' q = c_p dT$) finden wir ferner:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p d\tau + c_v dT = c_p dT = p d\tau,$$

wobei, wie vorher, die voneinander entsprechenden Änderungen $d\tau$ und dT aus der Gleichung $p\tau = \frac{RT}{\mu}$ für $p = \text{Const.}$ zu entnehmen sind. So findet man:

$$d\tau = \frac{R}{p\mu} dT,$$

also:

$$(64b) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \frac{R}{\mu p} + c_v = c_p = \frac{R}{\mu};$$

diese letztere Gleichung entspricht offenbar (62), die aus der hervorgeht, wenn man unter Annahme des Thomson-Joule-Versuches $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$ setzt. Durch Differentiation von (64a) nach τ bei konstantem T und von (64b) nach T bei konstantem τ folgt schließlich durch Kombination:

$$(65) \quad c_p - c_v = \frac{R}{\mu} + \tau \left(\frac{\partial c_v}{\partial \tau}\right)_T - T \left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_\tau + T \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_\tau,$$

die die Verallgemeinerung von (60) ist und alles enthält, was mit Hilfe des ersten Hauptsatzes und der Zustandsgleichung allein für ideale Gase ausgesagt werden kann. —

§ In dritter Linie wollen wir die Gl. (62) des ersten Hauptsatzes für ideale Gase auf einen Fall anwenden, der dadurch charakterisiert ist, daß gas keine Wärme $\delta' q$ zugeführt (oder abgeführt) wird; das Gas ist also nach außen in unserer früheren Ausdruckweise „adiabatisch isoliert“, und der betrachtete Prozeß heißt deshalb kurz die „adiabatische“. Für ihn gilt nach (62):

$$c_v dT = - \frac{R}{\mu} \frac{T}{\tau} d\tau.$$

In dieser Differentialgleichung lassen sich die Variablen durch Division mit T trennen, und die Integration liefert:

$$(66) \quad c_v \log T + \frac{R}{\mu} \log \tau = \text{Const.}$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist eine Funktion der Zustandsvariablen v und T , die wir durch $\epsilon(v, T)$ bezeichnen wollen. Wir haben also:

$$(43a) \quad \epsilon(v, T) = c_v \log T + \frac{R}{\alpha} \log v = \text{Const.};$$

Diese Gleichung können wir als „adiabatische Bedingung“ für ein ideales Gas bezeichnen. Es existiert also für einen adiabatischen quasi-statischen Prozeß für ein ideales Gas eine nur vom gegenwärtigen Zustande des Systems abhängige Funktion, deren Konstante eben die Bedingung für den adiabatischen Prozeß ist. Wir werden später sehen, daß für jeden adiabatischen quasi-statischen Prozeß bei einer beliebigen Substanz sich ebenfalls eine solche Funktion der Zustandsvariablen angeben läßt; doch reicht dazu der erste Hauptsatz nicht aus, sondern es bedarf der Zuhilfenahme des sogenannten zweiten Hauptsatzes. Auf diese Frage werden wir im dritten Kapitel ausführlich einzugehen haben.

Aus (41, 42) folgt unmittelbar, daß eine adiabatische Kompression mit Temperaturerhöhung, umgekehrt eine adiabatische Dilatation mit Abkühlung des arbeitenden Gases verbunden ist. Dies ist unmittelbar einsehend; denn da äußere Wärme nicht zugeführt wird, so geschieht alle Arbeitsleistungen auf Kosten der inneren Energie $u = c_v T + \text{Const.}$, d. h. machen sich durch Temperaturänderungen bemerkbar.

Auch hier ist es wichtig, sich klar zu machen, daß die adiabatische Bedingung auf Grund des ersten Hauptsatzes allein nicht hätte gewonnen werden können, sondern nur wieder mit Hilfe des Ausdrucks für die innere Energie U . Es wird z. B. bei den später zu besprechenden realen Gasen, für die der Thomson-Joule-Versuch keinen Ausdruck für die innere Energie liefert, nicht möglich sein, dasselbe zu leisten; das gestattet wieder erst der zweite Hauptsatz. Dies hängt auch engste damit zusammen, daß auch eine die adiabatische Bedingung für beliebige Stoffe liefernde Funktion der Zustandsvariablen, wie oben erwähnt, erst mit Hilfe dieses zweiten Hauptsatzes aufgestellt werden kann.

Man kann (41) mittels (42) in eine andere Gestalt bringen, wenn man gleichzeitig von den Logarithmen zu den Potenzen übergeht. Es ist nämlich:

$$(44) \quad T v^{\frac{R}{\alpha}} = \text{Const.};$$

und hier kann man vermittle der Zustandsgleichung $p v = \frac{RT}{\alpha}$ die Temperatur T durch den Druck p ausdrücken, wodurch das adiabatische Gesetz eine Beziehung zwischen p und v darstellt, also eben für konstante Temperatur geltendes Boyle-Mariottesches Gesetz analog gestaltet wird. Das lautet so:

$$(45) \quad p v^{\frac{R}{\alpha}} = \text{Const.}$$

Für $\frac{dQ}{d\alpha}$ hat man meistens die Ableitung α eingeführt, wo α nach unseren früheren Auseinandersetzungen größer als die Einheit ist; also:

$$(38a) \quad p v^\alpha = \text{Const.}$$

Die Isothermveränderungen sind ein Beispiel eines derartigen adiabatischen Prozesses, und es erklärt sich auch (Sd. I, pag. 787) das Auftreten des Faktors α in der Formel für die Schallgeschwindigkeit.

In einem Koordinatensystem, in dem p die Ordinate, v die Abszisse gewählt ist, stellen die Boyle-Mariotteschen Kurven $p v = \text{Const.}$ offenbar gleichseitige Hyperbeln vor (in Fig. 15 ausgedrückt); die adiabatischen Kurven, die durch die gestrichelten Linien in Fig. 15 dargestellt werden, fallen steiler ab als die Mariotteschen Kurven.



Fig. 15.

Jede der angegebenen Kurven $p v = \text{Const.}$ entspricht einem anderen Werte der Konstanten, also auch der Zustandsgleichung einem anderen Werte von T . Sie werden deshalb eingeteilt „isothermen“ genannt. Diese graphische Darstellung ist sehr anschaulich und wird uns in der ganzen Thermodynamik begegnen. —

d) An gleicher Stelle wenden wir die Gl. (46) des ersten Hauptsatzes für ideale Gase auf einen Vorgang an, bei dem (durch geeignete Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr) die Temperatur konstant bleibt; das ist ein „isothermer“ Vorgang. Bei einem solchen ändert sich die innere Energie $u = c_v T = \text{Const.}$ offenbar gar nicht, und wir erhalten aus (46):

$$(47) \quad d'Q = p dv = \frac{RT}{v} \frac{dv}{v} = - d'A.$$

d. h. die gesamte zugeführte Wärme $d'Q$ wird vollständig in Arbeitsleistung $d'A$ umgesetzt. Ist die Wärmezufuhr $d'Q$ positiv, so ist die äußere

Arbeit $d'x$ negativ; da $d'x = -p \, dv$, ist dies der Fall, wenn $dv > 0$ ist, also wenn der Prozeß so geschieht, daß das Volumen vergrößert wird; das Gas leistet dann Arbeit gegen den äußeren Druck; es wird, wie man sagt: „Wärme in Arbeit verwandelt“. Ist umgekehrt $dv < 0$, so ist $d'x = -p \, dv$ positiv, also $d'q$ negativ, d. h. bei isothermer Kompression leistet der äußere Druck positive Arbeit, und Wärme wird vom Gas nach außen abgegeben: Hier wird „Arbeit in Wärme verwandelt“. Und zwar geschieht die Umwandlung in beiden Fällen richtig: die ganze Wärme wird in Arbeit oder die ganze Arbeit in Wärme umgewandelt.

Gl. (34) ist das weitere Integral; sie kann ja offenbar geschrieben werden:

$$d'x = -d'q = -\frac{RT}{v} \, d(\log v),$$

was zwischen zwei Grenzen v_1 und v_2 (bei konstanter Temperatur) integriert liefert:

$$(34a) \quad x_{12} = -q_{12} = -\frac{RT}{v} \log \frac{v_2}{v_1}.$$

Diese Gleichung kann noch verändert werden, wenn man bedenkt, daß v_1 und v_2 durch einen isothermen Prozeß, für den das Boyle-Mariottes Gesetz gilt, miteinander hängen; man also $\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$. Damit wird die letzte Gleichung:

$$(34b) \quad x_{12} = -q_{12} = -\frac{RT}{v} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Bemerkenswert ist, daß die Arbeit (pro Masseneinheit) demgemäß nur vom Verhältnis des Anfangsdruckes zum Enddrucke abhängt, nicht von den Drucken selbst. Kompression von 1 Atm. auf 2 Atm. verlangt also dieselbe Arbeit, wie Kompression von 20 auf 40 Atmosphären.

Multipliziert man ferner Gl. (34b) mit m , so erhält man die isotherme Kompressionsarbeit pro Mol des idealen Gases, die demgemäß den gleichen Wert

$$(34c) \quad = RT \log \frac{p_1}{p_2}$$

besitzt.

25. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf einen beliebigen homogenen Stoff.

Während die Auseinandersetzungen der vorhergehenden Nummer in mehrfacher Hinsicht spezielle waren, einerseits durch die Wahl eines idealen Gases, andererseits durch die Wahl von v und T als Variablen, wollen wir jetzt die Masseneinheit eines beliebigen homogenen Substanz, die durch zwei Variable charakterisiert werden kann, z. B. ein reales Gas, der Untersuchung unterziehen, und zwar wollen wir von vornherein

keine Variablen festlegen. Wir wissen, daß zwei von den drei Variablen p , v , T gegeben, und es ergeben sich danach drei Gruppen von Variablen:

$$\text{I. } v \text{ und } T; \quad \text{II. } p, T; \quad \text{III. } p, v.$$

Die letzte Kombination wird zwar selten benutzt, doch wollen wir sie hier der Vollständigkeit halber mitbehandeln.

I. v , T sind unabhängige Variablen.

Bei dieser Wahl können wir den ersten Hauptsatz für quasistatische Vorgänge schreiben:

$$(36) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = \delta q = p dv,$$

und diese Gleichung wollen wir auf denselben speziellen Vorgänge anwenden, die wir vorher betrachteten, nämlich auf mechanische, isobare, adiabatische und isotherme Prozesse.

a) Nehmen wir zunächst einen Prozeß bei konstantem Volumen („isochorischer Prozeß“); dafür ist $dv = 0$, $d'q = c_v dT$, so daß die Gl. (36) übergeht in die uns bereits vom idealen Gas her bekannte Gl. (44):

$$(37) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v$$

sie ist in ihrer Gültigkeit also nicht auf ideale Gase beschränkt, sondern bestimmt ganz allgemein die physikalische Bedeutung von $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$.

b) Ein isobarer Prozeß ($dp = 0$) liefert für $d'q$ den Wert $c_p dT$ also folgt nach (36):

$$(38) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = c_p dT = p dv.$$

In dieser Gleichung ist aber — ebenso wie bei der entsprechenden (37) in Nummer Ia — wohl zu beachten, daß die Veränderungen dT und dv voneinander nicht unabhängig sind, sondern wegen der Forderung konstanten Druckes durch die Zustandsgleichung voneinanderhängen. Es ist deshalb nicht gestattet, die Koeffizienten der Glieder mit dT bzw. dv einzeln gleich Null zu setzen. Die Beziehung zwischen dT und dv im obigen Falle ergibt sich analog wie früher aus der Forderung, daß in der Zustandsgleichung $p = p(v, T)$ die Änderung des Druckes $dp = 0$ sein soll. Also ist

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT,$$

oder

$$dv = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} dT.$$

oder endlich:

$$(37) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}.$$

Dieser Wert muß in (37) bzw. der damit identischen folgenden Gleichung benutzt werden:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = c_v - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

oder unter Beachtung, daß nach (36) $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v = c_v$ ist:

$$(38) \quad c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Die Gl. (36) und (38) definieren die physikalische Bedeutung von $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, d. h. drücken sie durch experimentell bestimmbare Größen aus; beide Gleichungen sind aber im allgemeinen nicht prüfbar, weil weder $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ noch $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ von vornherein bekannt sind; der erste Hauptsatz definiert ja diese Größen erst. Eine experimentell prüfbare Bestimmung gewinnt man daraus erst durch Elimination von v , d. h. durch Anwendung der Voraussetzung des ersten Hauptsatzes, daß $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp = dv$ ein totales Differential, d. h.

$$\left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v\right]_p = \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]_v = \frac{p_v}{T v T^2}$$

ist. Wir wollen diese Gleichung jetzt auf (36) und (38) anwenden. Wir erhalten aus (36):

$$\frac{p_v}{T v T^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

aus (38) unter Beachtung von (36):

$$\frac{p_v}{T v T^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{p_v}{T^2}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v + (c_p - c_v) \left[\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v\right]_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v,$$

und daraus durch Subtraktion, wodurch eben die auf die innere Energie u bezüglichen Glieder eliminiert werden:

$$(39) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{p_v}{T^2}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v + (c_p - c_v) \left[\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v\right]_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v,$$

eine Gleichung, in der heute experimentell prüfbare Größen vorkommen: c_p , c_v , ihre Abhängigkeit von der Temperatur und vom Volumen, ferner die von der Zustandsgleichung folgenden Koeffizienten $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v$, $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v$, $\left[\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v\right]_p$ usw. Für ein ideales Gas ist diese Gleichung leicht zu verifizieren: denn es sind zunächst $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v = 0$, da die

spezifischen Wärmen des idealen Gases ja konstant sind. Ferner folgt aus der Zustandsgleichung $p = \frac{RT}{v}$ der Reihe nach:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{RT}{p} = \frac{T}{v}; \quad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right]_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T}{v}\right)_p = \frac{1}{v}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{Tv}.$$

Mit diesen Größen folgt aus (83):

$$\alpha = \frac{c_p - c_v}{v} = \frac{p}{Tv},$$

und das gibt die bereits bekannte Relation (49) für ideale Gase:

$$c_p - c_v = \frac{R}{M}.$$

Dasselbe hätte man (83) geschlossen werden können, wenn wir α für ein ideales Gas als bekannt voraussetzen, also $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0$ setzen; α ist jedoch für einen beliebigen Stoff im allgemeinen nicht als bekannt anzusehen.

3) An dritter Stelle betrachten wir einen isothermen Prozeß ($dT = 0$). Dafür erhält man aus (83):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + p dv = d'q,$$

oder:

$$(84) \quad d'q = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich wesentlich von der entsprechenden (84) für das ideale Gas; dort ist nach Thomson-Joule $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$, also $d'q = p dv = -d'w$. Während also für ein ideales Gas bei einem quasistatischen-isothermen Prozeß die spezifische Energie u nicht verändert, vielmehr die ganze zugeführte Wärme $d'q$ in Arbeit umgewandelt wird (und umgekehrt), wird bei einem beliebigen Stoff nur ein Teil der Wärme in Arbeit verwandelt, der Rest zur Vermehrung der inneren Energie u benutzt (oder umgekehrt).

4) Endlich wollen wir einen adiabatischen Prozeß ($d'q = 0$) betrachten, wofür (83) abgibt in:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT = -p dv,$$

oder, da $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v$, ist,

$$(85) \quad -\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{ad} = c_v,$$

wobei der Index „ad“ andeuten soll, daß dv und dT nicht willkürlich, sondern durch die Bedingung der Adiabatic verknüpft sind. Beachtet

man, daß $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_m = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_m}$ ist, so kann die letzte Gleichung geschrieben werden:

$$(52b) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_m = -\epsilon_m \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_m = p,$$

und wenn man dies mit Gl. (50) kombiniert und wieder nach T (bei konstantem v), letztere nach v bei konstantem T differenziert, so hat man:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = -\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_m - \epsilon_m \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_m\right]_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T,$$

und durch Substitution folgt sofort:

$$(53) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_m + \epsilon_v \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_m\right]_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0,$$

die Gleichung, die wieder letzter experimentell bestimmbare Größen enthält und also zur Prüfung des ersten Hauptsatzes dienen kann. Für ein ideales Gas ist sie leicht verifizierbar: die beiden ersten Glieder fallen fort; nach der Zustandsgleichung wird das dritte Glied gleich $-\frac{c_v R}{m v^2}$, das vierte dagegen $+\frac{R}{m v^2}$, also ist in der Tat (53) für ein ideales Gas identisch erfüllt.

II. p und T sind unabhängige Variablen.

Für diesen Fall kann man den ersten Hauptsatz schreiben:

$$(54) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dp = dQ = p dv + dQ = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dT,$$

und jetzt wollen wir wieder die vier Prozesse betrachten wie unter I.

a) Der Prozeß verlaufe bei konstantem Volumen ($dv = 0$; $dQ = c_v dT$). Dann ist aus (54):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T dT = c_v dT,$$

und für c_v folgt, wenn man noch durch dT dividiert und den Differentialquotienten $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ mit dem Index v schreibt, was zu betonen, daß p und T nicht unabhängig voneinander, sondern durch die Zustandsgleichung wegen des konstanten v aneinander gebunden sind:

$$(55) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = c_v.$$

Diese Gleichung muß natürlich mit (53) dem Inhalte nach übereinstimmen, da sie sich ja nur durch Substitution anderer Variablen unterscheidet. In der Tat besteht nach dem Hauptsatz der Differentialrechnung die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_p,$$

welche den notwendigen Übergang von (53) und (58) vermittelt. Überhaupt ist es klar, daß der Übergang zu anderen Variablen kein physikalisches neues Ergebnis zutragen kann; nur fallen manche Formeln je nach der Wahl der Variablen bequemer für das Experiment aus. Wir führen auch deshalb alle Formeln an, um den Lesenden an die exakte Übersetzung der hier auftretenden verschiedenen Differentialsymbole zu gewöhnen.

b) Der Prozeß verlaufe bei konstantem Druck ($dp = 0$, $dq = c_p dT$). Dann wird (54):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p dT = c_p dT = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT,$$

oder:

$$(55) \quad c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Die Gl. (53) und (54) definieren wieder die physikalische Bedeutung der partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_v$.

Bemerkt man in (53), daß nach (54)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = c_v - \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v,$$

so, so folgt unmittelbar:

$$(57) \quad c_p - c_v = - \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

das den nachstehenden Inhalt wie (56) hat und leicht in dieselbe überföhrbar ist. Bildet man aus (55) und (57) die Werte $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_v$ differenziert den ersten nach T bei konstantem p , den zweiten nach p bei konstantem T und subtrahiert, so erhält man aus in (50) analoge Formeln von ähnlichem Inhalte.

c) Der isotherme Prozeß ($dT = 0$) ergibt aus (54):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v d p = d q = p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_v d p,$$

oder:

$$(58) \quad d q = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_v \right] d p,$$

das dasselbe aussagt wie Gl. (51).

d) Nehmen wir endlich den adiabatischen Prozeß ($dq = 0$), so folgt aus (54):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v d p + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v d T = - p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_v d p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v d T,$$

oder unter Einführung des Symbols $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_{ad}$:

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_v \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ad} = - \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v - p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v,$$

von der man mit Hilfe der Definitionsgleichungen (43) und (44) $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p$ bzw. $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T$ ableiten kann:

$$(57) \quad (v_p - v_s) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ad} = c_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s,$$

die hier experimentell bestimmbare Größen enthält, und für ein ideales Gas leicht verknüpft werden kann.

III. p und v sind unabhängige Variablen.

Hier lautet die Gleichung des ersten Hauptsatzes:

$$(58) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s dp + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv = d\mathcal{E} = p dv,$$

a) Die Betrachtung eines isothermischen Prozesses ($dv = 0$, $d\mathcal{E} = c_v dT$) liefert:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s dp = c_v dT,$$

oder eine der beiden Formen:

$$(59) \quad \begin{cases} c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \\ \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s, \end{cases}$$

wobei $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s}$ aus der Zustandsgleichung zu berechnen ist. Offenbar ist $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_p$, was mit Gl. (34) bzw. (35) der Sache nach übereinstimmt, wie es sich auch Gl. (71) stellt die physikalische Bedeutung von $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_s$ fest.

b) An zweiter Stelle betrachten wir einen isobaren Prozess ($dp = 0$, $d\mathcal{E} = c_p dT$). Dabei lautet (70):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p dv = c_p dT - p dv,$$

woraus folgt:

$$(72) \quad \begin{cases} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = c_p, & \text{oder} \\ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - p, \end{cases}$$

wobei wieder $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}$ aus der Zustandsgleichung bei konstantem p zu ermitteln ist; Gl. (72) liefert die physikalische Bedeutung von $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p$.

Differenziert man die vorige Gl. (51) nach r bei konstantem p , die vorige Gl. (52) nach p bei konstantem r , so erhält man:

$$\begin{aligned}\frac{\partial v}{\partial T} &= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial T}{\partial T} = 1, \quad \text{und} \\ \frac{\partial v}{\partial p} &= \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial T}{\partial p} = -1,\end{aligned}$$

und Substitution liefert wieder eine Gleichung, die zur experimentellen Prüfung des ersten Hauptsatzes dienen kann:

$$(76) \quad (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial p} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{\partial T}{\partial r} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{\partial T}{\partial p} - 1 = 0.$$

Die hier auftretende Größe $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ist wohl zu unterscheiden von der in Gl. (52) auftretenden $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_r$. In letzterer Gleichung ist v als Funktion von r und T betrachtet, in unserer Gleichung (76) dagegen als Funktion von r und p ; natürlich besteht ein enger Zusammenhang zwischen diesen, auf den wir am Schluß von Kr. 54 eingehen wollen.

Offenbar liefert (76) dasselbe wie Gl. (50), nur in anderer Bezeichnungsgestalt. Wenn man von (76) zu (50) übergehen will, so hat man insbesondere auf den oben erwähnten Unterschied $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_r$ zu achten. Am Schluß von Kr. 54 wollen wir die Identität der beiden Gleichungen direkt nachweisen.

c) Die Betrachtung des isothermen Prozesses $dT = 0$ liefert hier:

$$d\tau = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dr;$$

diese Gleichung sagt dasselbe aus wie (51) und (52).

d) Nehmen wir endlich einen adiabatischen Prozeß ($d\eta = 0$), so haben wir nach (75):

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dr + p dr = 0,$$

oder besser:

$$(77) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + p = 0.$$

In der man nach (71) und (72) $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ durch c_v und c_p ausdrücken kann, worauf man wieder eine experimentell prüfbare Gleichung erhält:

$$(78) \quad c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial r}\right)_T + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_T = 0.$$

die inhaltlich mit (55) und (56) identisch ist.

Alle aufgestellten Beziehungen lassen sich bei kleinen Gasen leicht verifizieren.

25. Die van der Waals'sche Zustandsgleichung für reale Gase; Anwendung des ersten Hauptsatzes auf ein reales Gas.

Wenn man die in der vorhergehenden Nummer enthaltenen Gleichungen anwenden will, so bedarf man der Kenntnis der Zustandsgleichung; wir wollen daher zunächst die Zustandsgleichung für reale Gase herableiten. Van der Waals hat es gelungen, auf molekularkinetische Vorstellungen gestützt, denen wir uns später zuwenden werden, eine Gleichung abzuleiten, die weitgehend angedeutet dem Verhalten zahlreicher Gase entspricht und sogar für den flüssigen Zustand Gültigkeit besitzt. Die van der Waals'sche Gleichung lautet:

$$(74) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - \beta) = \frac{R}{m} T,$$

wo a und β gegeben bestimmte Konstanten sind, die für jedes Gas charakteristisch sind. Nimmt man sehr verdünnte Gase, d. h. $\frac{a}{v^2} \ll p$, $v \gg \beta$, so geht (74) über in die ideale Gasgleichung, wie es sein muß. Gl. (74) ist in Bezug auf v vom dritten Grade; sie lautet nach v aufgelöst:

$$(75) \quad v^3 - \frac{R}{p}v^2 + \frac{\beta R}{v} - \frac{a}{p} = 0,$$

wasas sofort folgt, daß im allgemeinen bei vorgegebenem Temperatur T einem Werte von p drei Werte von v , d. h. drei spezifische Volumina, entsprechen werden, von denen allerdings zwei unter Umständen konjugate Werte annehmen können, die dann keine physikalische Bedeutung besitzen. Man kann aus physikalischen Überlegungen von vornherein sagen, daß dieser letztere Fall eintritt muß, wenn die Gase sehr verdünnt sind und hohe Temperaturen haben, da dann (75) sich der idealen Gasgleichung annähert, die linear in v ist, bei der zu jedem Druck also nur ein Volumen gehört. In diesem Grenzgebiet der Variablen fallen zwei spezifische Volumina konjugiert komplex aus und verbinden sich zu einer Betrachung aus.

Nach Versuchen von Andrews an Kohlendioxid, die später von vielen anderen Forschern bestätigt und erweitert wurden, zeigt sich das realste isotherme Verhalten bei Kohlendioxid bei Temperaturen über 31°C , also bei einer absoluten Temperatur von 304 Graden. Unterhalb dieser Temperatur treten wir nach der van der Waals'schen Gleichung drei reelle spezifische Volumina zu jedem Druck haben. In der Fig. 15 sind für eine Reihe von Temperaturen (0, 10, 20, 31, 40, 50 Grad Celsius) die Werte v und p als Abszissen und Ordinaten aufgetragen, analog wie in Fig. 18 für das ideale Gas; Fig. 16 stellt die Isothermen der Kohlendioxid nach der van der Waals'schen Gleichung dar; dabei ist der Druck in Atmosphären, das spezifische Volumen in $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ aufgetragen. Macht man Parallelverschiebungen, d. h. läßt konstanten Drucken, so sieht man

aus der Zeichnung, daß in der Tat die Isothermen oberhalb 11° aus jeder solchen Linie nur einem geschlossenen werden, d. h., daß zu jedem Werte p ein und nur ein Wert von v gehört.

Wir wollen nun eben die Isotherme bei 10°C ins Auge fassen und von großen spezifischen Werten v und kleinen Drucken p beginnen, d. h. in dem in Fig. 16 rechts unten befindlichen Gebiete. Dort gelten im wesentlichen noch die einfachen Beziehungen für die idealen Gase, da unter diesem Umstande $\frac{p}{v}$ und β praktisch vernachlässigt werden können. Indem wir den Druck langsam steigern, rechnen wir auf der gewöhnlichen Isotherme

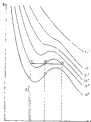


Fig. 16.

von 10° allmählich nach links, bis wir einen bestimmten Druck p_1 erreicht haben. Von dieser Stelle ab trennt sich die theoretische Kurve von den wirklichen Verläufen. Gehen wir die Horizontale $p = p_1$ in schräger tie die betrachtete Isotherme in drei Punkten, deren die spezifischen Volumina v_1' , v_1'' , v_1''' entsprechen. Am Punkte (p_1, v_1') waren wir gerade, von rechts kommend, angelangt. Während nun die theoretische Kurve, stetig verlaufend, mit wachsendem p zunächst noch höher steigt, dann ein Maximum passiert, dann abfallend mit abnehmendem p beim Werte p_1 das zweite spezifische Volumen v_1'' erreicht, dann mit weiterer Abnahme von p zu noch kleineren Werten von v fortgeschritten, endlich ein Minimum passiert, um dann mit wachsendem Drucke p rapide wieder anzuwachsen. Bei Drucke p_1 endlich das dritte spezifische Volumen v_1''' passierend,

reißt in Wirklichkeit beim Punkte (p_1, v_1') die experimentelle Isotherme ab und springt unstetig auf den Punkt (p_1, v_1'') . Gleichzeitig reißt mit dem Gase eine scharfe Veränderung vor sich zu verflüssigt sich zum Teil, und es entspricht dem gasförmigen Teile das spezifische Volumen v_1' , dem flüssigen dagegen v_1'' . Die Substanz wird also physikalisch inhomogen. In diesem Zustande wird das Verhalten des Stoffes durch zwei Punkte charakterisiert (p_1, v_1') und (p_1, v_1'') , und zwar so lange, als überhaupt noch gasförmige Substanz vorhanden ist. Vermehren wir nunmehr den Druck zu sehr, indem wir das Volumen verkleinern, so erwies sich dies als erfolglos; das klang Ergebnis der Volumenverkleinerung ist, daß ein größerer Teil des Gases sich kondensiert. Erst wenn alles Gas kondensiert ist, d. h. der Zustand allein durch den Punkt (p_1, v_1'') charakterisiert wird (weil die Substanz jetzt wieder homogen und zwar eine homogene Flüssigkeit ist), ist eine weitere Drucksteigerung möglich, die dann wieder entsprechend der theoretischen Kurve erfolgt. Das Zwischenstadium der theoretischen Kurve ist in unserem Falle gar nicht vorhanden.

Das erste und dritte Volumen haben also ihre physikalische Erklärung; das mittlere zweite, dem Zwischenstadium entsprechende, jedoch nicht. Um uns dies klar zu machen, stellen wir ganz allgemein die Frage stellen, ob das Zwischenstadium realisierbar sein kann. Wir gehen wieder vom Punkte (p_1, v_1') aus, so dem normalerweise die Verflüssigung beginnt. Es ist nun allerdings möglich, auf der theoretischen Kurve noch ein Stück weiter zu gelangen, auf das Maximum derselben zu; es tritt dann im Punkte (p_1, v_1') die Verflüssigung noch nicht ein, sondern die Substanz bleibt noch gänzlich homogen; wir haben dann sogenannten „Kondensationsverzögerung“ vor uns. Diese Zustände sind aber höchst labil und ihre Realisierung von Zufällen abhängig; die kleinste zufällige Änderung, z. B. Erschütterung des Gefäße, Beirührung von Verunreinigungen, Stoch usw., mangt, auch wenn es gelungen ist, auf der theoretischen Kurve über (p_1, v_1') hinaus zu gelangen, sofort sprunghafte Kondensation, d. h. sprunghafte Übergang auf die beiden Zustandspunkte (p_1, v_1') und (p_1, v_1'') . Innerhalb ist es denkbar, durch sorgfältiges Arbeiten bis zum Maximum der theoretischen Kurve zu gelangen. Der dann folgende Teil bis zum Minimum der theoretischen Kurve scheint aber prinzipiell nicht realisierbar zu sein. Denn auf diesem entspricht abnehmendes Volumen gleichzeitig abnehmendem Druck! Jenseits des Minimum entspreche wieder abnehmendes Volumen zunehmender Druck, also wird dieser Teil wieder grundsätzlich realisierbar sein. Um dies zu erreichen, gibt man vom Punkte (p_2, v_2') , d. h. vom flüssig homogenen Zustande aus und vermindert den Druck zu erniedrigen. Dies gelingt bei ganz reinen Substanzen, die vor allem labil- und gasfrei sein müssen, in der Tat.¹⁾ Eine kleine Erschütterung dagegen reiß sofort

¹⁾ Vgl. H. Meyer, Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten; Abh. d. deutschen Phys.-Gesellschaft, Nr. 9, 1911.

sprangeweises Umräumen auf die Zustandspunkte $(p_1, v_1^{(n)})$ und $(p_1, v_1^{(s)})$ hervor; auch dieses Stadium ist also sehr kühl, es entspricht einem sogenannten „Siedeverzug“.

Nehmen wir nun eine andere Isotherme, etwa die von Null Grad, also tiefer liegend, so spielt sich bei dieser alles ganz genau so ab, nur liegt wegen der tieferen Temperatur der Verdampfungsdruck tiefer als vorher; entsprechend tritt die Verdampfung schon bei einem größeren spezifischen Volumen v_1' auf, wie vorher, und das entsprechende spezifische Volumen der Flüssigkeit ist kleiner als im vorhergehenden Falle.

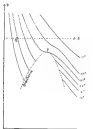


Fig. 15.

Wir können also sagen: Je tiefer die Temperatur T ist, um so niedriger ist der Verdampfungsdruck, und um so weiter liegen die beiden die Sublimanz charakterisierenden Zustandspunkte $(p_1, v_1^{(s)})$ und $(p_1, v_1^{(n)})$ voneinander. In Fig. 17 ist das Verhalten der Kohlensäure (und so verhält sich jedes reale Gas) noch einmal gezeichnet, aber nur die normalerweise experimentell nachweisbaren Teile, so daß man an jeder Isotherme unterhalb 31° die Punkte $(p_1, v_1^{(s)})$ bzw. $(p_1, v_1^{(n)})$ deutlich erkennen kann und so einen Beleg für unsere Behauptung findet. Man kann die Punkte $(p_1, v_1^{(s)})$ die verschiedenen Isothermen entsprechen, verbinden; desgleichen die Punkte $(p_1, v_1^{(n)})$. Man erhält dann zwei in Fig. 17 gestrichelte Kurven die (bei Kohlensäure) bei der Isotherme 31°

einander übergehen; für diese Isotherme ist das spezifische Volumen v_1' gleich dem spezifischen Volumen v_2'' geworden.

Die so entstandene Kurve (in Fig. 17 punktiert) heißt „Ordnungskurve“, weil sie aus der p - V -Ebene ein Gebiet aussondert, dessen Punkte im allgemeinen keine physikalische Bedeutung haben. Außerhalb der Ordnungskurve ist der Zustand rechts gasförmig, links flüssig; jedem Punkte der Ordnungskurve entspricht ein anderer, zu gleichem Drucke gehöriger, da gleichzeitig flüssiger und gasförmiger Zustand nebeneinander existieren können.

Die Isotherme von 81° unterscheidet sich also wesentlich von den unterhalb liegenden Isothermen; die Densität im Verhältnis des realen Gases variiert bei denselben, weil die beiden spezifischen Volumina v_1' des Dampfes und v_2'' der Flüssigkeit (und schließlich auch das physikalisch nicht realisierbare v_1'') dann in einem Punkte P zusammenfallen. Dampf und Flüssigkeit haben bei der Isotherme 81° im Punkte P dieselbe Dichte, sind daher voneinander nicht mehr zu unterscheiden. Im Sprachgebrauch des täglichen Lebens mußt man also sagen: Bei 81°C (und oberhalb) kann die Kohlensäure nicht mehr verflüssigt werden.

Mathematisch liegt der Sache so, daß, während für Kohlensäure unterhalb 81° die von der Waalschen Zustandsgleichung drei reelle Wurzeln v_1' , v_2'' , v_1'' für jede Temperatur hat, diese für 81°C zusammenfallen. Oberhalb 81° werden zwei der Wurzeln konjugiert komplex, es existiert nur ein reelles spezifisches Volumen v . Oberhalb 81° also kann die Isotherme nicht umkehren, eine Inflectionswerte der Substanz nicht auftreten; eine Verflüssigung ist also unmöglich. Der Punkt P ist bestimmt durch die drei Angaben des dort herrschenden Druckes p_c , des spezifischen Volumens v_c , der Temperatur T_c . Da durch die Isotherme von 81° die beiden verschiedenen Fälle (drei reelle spezifische Volumina einerseits entsprechend der stattfindenden Verflüssigung, ein reelles spezifisches Volumen und keine Verflüssigung anderseits) getrennt werden, so heißt die Isotherme von 81° die „kritische Isotherme“ und entsprechend p_c der „kritische Druck“, v_c der „kritische spezifische Volumen“, T_c die „kritische absolute Temperatur“.

Wir können das verknüpfte Geogist folgendemassen zusammenfassen: Oberhalb der kritischen Temperatur T_c ist es durch keinen noch so hohen Druck möglich, Gas zu verflüssigen. Unterhalb der kritischen Temperatur gibt es zu jeder Temperatur einen ganz bestimmten Kondensationsdruck, der um so tiefer liegt, je tiefer die Temperatur selbst ist. Bei diesem Kondensationsdrucke können Flüssigkeit und Gas nebeneinander im Gleichgewichte existieren; jeder Teil hat ein bestimmtes spezifisches Volumen v' bzw. v'' ; der Kondensationsdruck hängt nicht mehr von dem spezifischen Volumen, sondern nur noch von der Temperatur ab. Der Druck ist derselbe für Flüssigkeit und Gas, das Gas in Ver-

bindung mit seiner Flüssigkeit wird der „gesättigte Dampf“ genannt. Wir können also sagen: Der Druck des gesättigten Dampfes ist nur eine Funktion der Temperatur.

Die Größe des zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Sättigungsdampfdruckes läßt sich aus der Zustandsgleichung nicht gewinnen; auf diese Frage liefert erst der II. Hauptsatz (Kap. V, Nr. 56) eine bestimmte Antwort.

In der folgenden Tabelle sind die kritischen Daten für einige Stoffe zusammengestellt:

	Krit. Temp. in Grad C.	Krit. Druck in Atm.	Krit. Dichte in g/cm ³
Wasserstoff	33,3	12,8	—
Sauerstoff	154,6	50,7	0,44
Kohlensäure	31,1	73,0	0,31
Kohlendioxid	31,1	73,0	0,31
Wasser	374,1	218,3	0,322

Für die verschiedenen Stoffe haben die Konstanten α und β der van der Waalschen Formel die Werte (Drucke in Atmosphären, Volumina in cm gemessen, alles auf ein Gasmolekül bezogen):

	$\alpha \left[\frac{\text{Atm. cm}^6}{g^2} \right]$	$\beta \left[\frac{\text{cm}}{g} \right]$
Wasserstoff	$0,36 \cdot 10^6$	23,0
Sauerstoff	$1,31 \cdot 10^6$	27,3
Kohlensäure	$1,58 \cdot 10^6$	30,0
Kohlendioxid	$2,81 \cdot 10^6$	42,0
Wasser	$5,47 \cdot 10^6$	51,2

Die Beobachtungen von Andrews und seinen Nachfolgern führen zu einer eigentümlichen Konsequenz, nämlich zu einer Aufhebung des Unterschiedes zwischen flüssigen und gasförmigen Zustände. Man kann nämlich denselben beliebigen Zustand auf zwei verschiedenen Wegen realisieren, indem man entweder oberhalb der kritischen oder oberhalb der kritischen Temperatur arbeitet. Wir wollen uns z. B. vorstellen, das Gas Q in Fig. 17, das auf der Isotherme von 18°C liegt, auf irgendwelchem Wege zu erreichen. Das können wir zunächst so machen, daß wir z. B. Gas von 18° allmählich komprimieren, bis bei dem entsprechenden Sättigungsdampfdruck der Verflüssigung einsetzt; wenn alles kondensiert ist, steigern wir den Druck weiter, bis wir zum Punkte Q gelangen; die Schlußkurve möge dort den Druck p besitzen. Wenn wir den Prozeß in dieser Weise vorstellen, d. h. durch das Stadium der Inhomogenität hindurch, die allein das Auftreten einer Verflüssigung erkennen läßt, so werden wir nach dem üblichen Sprachgebrauch sagen, daß der Zustandspunkt Q dem flüssigen Aggregatzustande angehört. Wir können es aber auch anders machen. Wir gehen z. B. von der oberhalb der kritischen Temperatur

folgenden Isotherme von 30° aus, steigen den Druck so lange, bis wir den Druck p erreicht haben, d. h. bis wir uns auf der horizontalen Geraden $p = \bar{p}$ befinden, die in Fig. 17 eingezeichnet ist, und auf der nach dem selben Punkt Q liegt. Da wir uns oberhalb der kritischen Temperatur befinden, tritt keinerlei Unstetigkeit ein. Die Substanz ist also einer bei 30° und dem Druck \bar{p} noch gasförmig. Jetzt gehen wir auf der horizontalen Geraden $p = \bar{p}$ nach links, bis wir Q erreichen; das ist durch Temperaturniedrigung auf 15° und gleichzeitige derartige Kompression zu erreichen, daß der Druck immer den Wert \bar{p} beibehält. Auch hier schneiden wir die durch die Druckkurve ausgetrennte Gebiet der p -Ebene, innerhalb dessen allem die Unstetigkeit anhält; wir befinden uns ja wohl oberhalb dieses Gebietes, wie in Fig. 17 deutlich zu sehen ist. Bei dieser zweiten Art des Vorgehens aber bemerken wir keinerlei Kondensation, keinerlei Unstetigkeit im Verhalten der Substanz, welche also dieselbe im Punkte Q gasförmig schliessen müssen. Von diesem Standpunkte ist ein prinzipieller Unterschied zwischen gasförmigem und flüssigem Zustande nicht vorhanden.

Es ist nicht möglich, wenn die Zustandsgleichung gegeben ist, d. h., wenn die Konstanten a und b bekannt sind, die kritischen Daten zu berechnen. Denn hat man nur zu beachten, daß im kritischen Punkte die Isotherme einen horizontalen Tangens und zweiten einen Wendepunkt besitzt, was die Bedingungen liefert:

$$(77) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

Zusammen mit der Zustandsgleichung (76) bestimmen diese Bedingungen die drei Größen p_k, v_k, T_k vollständig. Die Ausführung der Rechnung ergibt:

$$(78) \quad p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad v_k = 3b, \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \frac{1}{p}.$$

was für Kohlendioxid nach den angegebenen Daten liefert:

$$(80) \quad \begin{cases} T_k = 31.1^\circ = 273^\circ + 38.1^\circ \text{ C.}, \\ p_k = 61.5 \text{ atm.}; \quad v_k = 2.92 \text{ cm}^3/\text{gr.} \end{cases}$$

während die Beobachtung ergibt (nach Lange):

$$T_k = 31.1^\circ + 61.30^\circ \text{ C.}; \quad p_k = 72.9 \text{ atm.}; \quad v_k = \frac{1}{2.136} = 2.155 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr.}}.$$

Man sieht, daß innerhalb erhebliche Abweichungen vorhanden sind, die man durch Aufstellung komplizierterer Zustandsgleichungen mit mehr disponiblen Konstanten zu beheben versucht hat. Darum brauchen wir hier nicht näher einzugehen; es sei nur bemerkt, daß eine allgemeine gültige Zustandsgleichung noch für keinen Stoff aufgefunden worden ist.

Ein merkwürdiges Resultat von der Waals' sei noch erwähnt. Statt die Drücke in Atmosphären oder $\frac{\text{Gramm}}{\text{cm}^2}$, die Temperaturen in Celsius-

großen, die spezifischen Volumina in $\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ zu messen, kann man sie in Vielfachen der entsprechenden kritischen Größen messen. Wir nehmen also als Einheit des Drucks p_0 , der Temperatur T_0 , des spezifischen Volumens v_0 . Das kommt darauf hinaus, daß wir die Variablen p, v, T ersetzen durch die folgenden:

$$(31) \quad u = \frac{p}{p_0}; \quad \varphi = \frac{v}{v_0}; \quad t = \frac{T}{T_0},$$

die wir nun in die van der Waals'sche Zustandsgleichung (70) einführen wollen. Man erhält so:

$$\left\{ p_0 u + \frac{a}{v_0^2 \varphi^2} \right\} (v_0 \varphi - \beta) = \frac{R}{v_0} T_0 t,$$

und wenn wir darin die Werte für p_0, v_0, T_0 nach (76) einsetzen:

$$(32) \quad \left(x + \frac{3}{y^2} \right) (3y - 1) = 8xy.$$

Diese Gleichung, die sogenannte „reduzierte Zustandsgleichung“, enthält keine der bekannten eigensinnlichen Konstanten mehr und liefert also die Behauptung: Alle Stoffe besitzen die gleiche reduzierte Zustandsgleichung, was insbesondere bei reduzierten Schmelzwerten zutrifft. —

In No. 16 haben wir eine Reihe von Überlegungen angestellt, die eine Prüfung des ersten Hauptsatzes gestatten; es sind dies die folgenden:

$$(33) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial v} + \frac{\partial u}{\partial T} \right)_t \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_t + v_t \cdot -c_v \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_t \right]_t = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$(34) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_v + v_t \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_t \right]_t + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = 0,$$

$$(35) \quad v_t \cdot -c_v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = v_t \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

$$(36) \quad v_t \cdot -c_v \frac{p \cdot T}{T^2 v} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_v = 1,$$

$$(37) \quad c_v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_v + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_v = 0.$$

Von diesen Gleichungen sagen (33) und (37) sowie (35), (36), (37) untereinander dasselbe aus. Die wesentlichen darin auftretenden Größen sind — gradaufhellen wenigstens — experimentell bestimmbar. Einige von ihnen sind direkt aus der Zustandsgleichung ableitbar, nämlich die Größen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_v, \quad \frac{p}{T^2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_t \right]_t, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad \frac{p \cdot T}{T^2 v}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_v.$$

Wir können diese direkt aus der Zustandsgleichung bilden und erhalten dann einfache Beziehungen zwischen den spezifischen Wärmen und den Konstanten a und β der van der Waals'schen Gleichung. Diejenigen Größen jedoch, die mit dem Index „ad“ versehen sind, können aus der Zustandsgleichung nicht abgelesen werden. Denn ihre Bildung verlangt

auf der Konstanz der Zustandsgleichung die besondere Konstanz der für einen adiabatischen Prozeß geltenden Bedingungen, und diese kann nur gewonnen werden — wie man aus der Herleitung der adiabatischen Bedingung für ein ideales Gas sehen kann — wenn die Zustandsgleichung $U = f(p, T)$ bekannt ist. Diese kann allerdings aus der Zustandsgleichung berechnet werden, aber erst mit Hilfe des später zu besprechenden realen Hauptgesetzes der Wärmetheorie. Wenn wir also die mit dem Index „ad“ versehenen Größen nicht direkt experimentell bestimmen wollen, müssen wir an dieser Stelle auf die Prüfung der Beziehungen (66), (67) und (73) verzichten. Dagegen wollen wir die denselben Inhalt in verschiedenen Formen aussprechenden Gleichungen (80) und (79) für eine der von der Maxwell'schen Gleichung gebundenen Substanz jetzt ableiten. Aus der von der Maxwell'schen Gleichung (75) folgt durch Ausführung der vorgeschriebenen Differentiationen sofort:

$$(80) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_u = -\frac{p - \frac{1}{v} + \frac{2av}{v^2}}{x} = -\frac{1}{x} \left(\frac{1}{v} + \frac{2av}{v^2} + \frac{RT}{x(v-b)} \right),$$

$$(81) \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)\right]_u = \frac{1}{v-b},$$

$$(82) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u = \frac{1}{x(v-b)},$$

$$(83) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_u = \frac{x(v-b)}{x},$$

$$(84) \quad \frac{\partial T}{\partial p \partial v} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)\right]_u = \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)\right]_u = \frac{1}{x}.$$

Damit werden die genannten Gleichungen:

$$(85a) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial p} - \frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\frac{RT}{x(v-b)} - \frac{1}{v} + \frac{2av}{v^2}}{\frac{1}{x}} \right) + \frac{1}{v-b} = \frac{1}{x(v-b)},$$

$$(79a) \quad \frac{\partial u}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial p} + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \frac{\frac{RT}{x(v-b)} - \frac{1}{v} + \frac{2av}{v^2}}{\frac{1}{x}} - \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p \frac{x-v}{x} = 1.$$

Hierbei zeigt sich besonders die Notwendigkeit, die verschiedenen Ableitungen von u_p und u_v zu unterscheiden; wir wollen hier die Zusammenhänge angeben, um direkt die Identität von (85a) und (79a) nachzuweisen. In (81) (80a) sind als unabhängige Variable T und u , in (79a) p und v genommen. Betrachten wir nun u_p und u_v in (79a) als Funktionen von T und v und bilden mit diesen Funktionen die in (85a) vorkommenden Ausdrücke: $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p$, $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$, $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$; wir erhalten dann offenbar:

und $T = T(p, v)$ ist die Temperatur als Funktion der Zustandsgrößen p und v (s. Fig. 15). Dann gilt

$$[57] \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v} - \frac{\partial p}{\partial T}} \\ \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_v \frac{1}{\frac{\partial p}{\partial v} - \frac{\partial p}{\partial T}} \end{cases}$$

Ferner haben wir, wenn v , einmal als Funktion von T und p , ein zweites Mal als Funktion von p und v betrachtet wird:

$$dv(p, T) = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_v dv \right]$$

woraus die für uns wichtige Beziehung folgt:

$$[58] \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_v \left| \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v} - \frac{\partial p}{\partial T}} \right|.$$

Setzt man (57) und (58) in (56a) ein, so geht diese unmittelbar in (74a) über. In dieser sind somit nur die Größen c_p und c_v als Funktionen von p und v zu bestimmen; alles übrige ergibt sich aus der Zustandsgleichung. Für ein ideales Gas sind c_p und c_v Konstanten, und (74a) reduziert sich auf die bekannte, für ideale Gase geltende Gleichung:

$$c_p - c_v = \frac{R}{M}.$$

57. Kreisprozess; der Carnotsche Kreisprozess.

Wir wollen nun eine beliebige Substanz betrachten, deren Zustand völlig durch zwei Variablen, die wir als p und v wählen, bestimmt ist. In der p - v -Ebene entspricht also jeder Zustand einem Punkt und jede Zustandsänderung einer Punktefolge, d. h. einer Kurve. Wählen wir v als Abszisse, p als Ordinate, so stellt in Fig. 15 die Kurve $ABCA$ das Bild einer Zustandsänderung dar. Wir wollen uns zunächst geometrisch die Größe der Arbeitsleistung klar machen, die mit der genannten Zustandsänderung verbunden ist:



Fig. 15.

Betrachten wir einen Punkt C der die Zustandsänderung repräsentierenden Kurve, dann die Koordinaten p und v entsprechen mögen, und einen Nachbarpunkt C' mit den Koordinaten $p + dp$, $v + dv$. Nennen

von zwei Punkten durch C und C' zur Orientierung, so schneiden diese von der Abszissenachse das Stück $DD' = p \cdot dx$ aus; die Länge von DC ist p , also der Inhalt des Vierecks $DDCC'$ gleich $p \cdot dx$ bis auf unendlich kleine Größen höherer Ordnung. Die Arbeit, die bei der infinitesimalen Zustandsänderung von C nach C' geleistet wird, ist aber $-p \cdot dx$; der Inhalt der Strecken $CC'DD'$ ist also gleich dem absoluten Betrage der Arbeit. Ebenso ist offenbar der Inhalt der von ACB , BD' , FF' , FAD begrenzten Figur dem absoluten Betrage nach gleich $\int p \cdot dx$, d. h. der Arbeit, die während der ganzen Zustandsänderung von A nach B geleistet wird.

Wir wollen nun eine Zustandsänderung betrachten, die zwar gleichfalls die Existenz von A nach B führt, aber auf eine andere Weise, so daß ihr die Kurve $ADEF$ entspricht; wir führen die Führung auf dem Wege von A nach B . In diesem Falle wird die Arbeit, absolut genommen, gemessen durch den Inhalt der Figur $ADEFBFA$. Und es allgemein. Man erkennt hier sehr deutlich, daß die Arbeit nicht nur vom Anfangs- und Endzustande A und B , sondern ganz wesentlich von der Art des Übergangs zwischen diesen beiden Punkten abhängt, d. h. vom Wege. Dies ist die geometrische Veranschaulichung der Tatsache, daß dA kein vollständiges Differential einer Funktion der Zustandsvariablen ist. Wir wollen nun die Arbeit auf dem ersten Wege $ACCB$ durch A_1 , auf dem zweiten Wege $ADEFB$ durch A_2 bezeichnen; dabei ist vorausgesetzt, daß beide Wege in der Richtung von A nach B durchlaufen werden. Nehmen wir aber den Sinn des zweiten Prozesses um, so daß er in der Richtung von B nach A vor sich geht, wie in der Pfeilrichtung in Fig. 18 angedeutet, so wird die Arbeit auf diesem Wege gleich $-A_2$ werden. Zusammen verlaufen wir die Wege $ACCB$ und $BDEA$ zu einem einzigen in der Richtung $ACCBDEA$ zu durchlaufenden Wege; diese geschlossene Kurve repräsentiert dann eine Zustandsänderung, die den Körper wieder in den Anfangszustand A zurückführt, d. h. stellt, wie man sagt, einen „Kreisprozeß“ dar. Die gesamte Arbeit, die dabei geleistet wird, setzt sich additiv zusammen aus den auf den Wegen $ACCB$ und $BDEA$ geleisteten Einzelarbeiten, ist also gleich $A_1 - A_2$, und das ist wiederum gleich dem Flächeninhalte des von der geschlossenen Zustandskurve $ACCBDEA$ umschlossenen Gebietes der p - x -Ebene. Bezeichnet also in Fig. 17 die geschlossene Kurve irgend einen Kreisprozeß, so ist die davon umschlossene Fläche, die in der Figur schattiert ist, absolut genommen gleich der Arbeit, die größer als Null ist, wenn der Prozeß in dem einen, kleiner als Null, wenn er im umgekehrten Sinne durchlaufen wird.

Man macht sich leicht klar, daß, wenn der Prozeß so vor sich geht, wie in der Pfeilrichtung in Fig. 18 vorgeht, dann die Arbeit positiv ist, im umgekehrten Falle negativ. Wir können daher folgende Regel aufstellen: Wir umkreisen das eingeschlossene Flächenstück in dem vor-

geschriebenen Sinne des Kreisprozesses; bleibt das Flächenelement dann zur linken Hand, so ist die zugeführte Arbeit positiv, andernfalls negativ. Natürlich gilt diese Deutung nur im p - v -Diagramm, d. h. wenn p und v als unabhängige Variablen benutzt werden. Diese physikalische Bedeutung des von der repräsentierenden Kurve in der p - v -Ebene umschlossenen Flächenelementes wird übrigens bei den Dampfmaschinen und Gasmotoren bei den sogenannten Wattischen Indikatoren benutzt, der automatisch auf gewissem Koordinatenpapier die Zustandskurve aufzeichnet; die umschlossene Fläche ergibt dann einfach durch Ausmessen oder durch mechanische Integration die Arbeit pro Periode der Maschine.

Wir betrachten nun folgendes einem speziellen Kreisprozeß, der von dem französischen Ingenieur und Physiker Sadi Carnot 1824 in die Wissenschaft eingeführt ist und nach ihm der Carnotsche Kreisprozeß genannt wird. Um alles bei demselben beschreiben zu können, nehmen wir als arbeitende Substanz ein ideales Gas, von dem wir ja sowohl die Energiegleichung, als auch die Zustandsgleichung kennen, oder, was auf dasselbe hinauskommt²⁾, von dem wir außer der Zustandsgleichung auch die adiabatische Bedingung kennen.

Der Carnotsche Prozeß besteht aus folgenden vier Abteilungen (vgl. Fig. 20):

1. Die Masseinheit des betreffenden idealen Gases habe zunächst das spezifische Volumen v_1 , den Druck p_1 , die Temperatur T_1 (Anfangszustand im Punkte (I)). Wir dehnen das Gas isotherm aus, bis Druck und spezifisches Volumen die Werte p_2 , v_2 angenommen haben (Punkt (II)).

2. Vom Zustande (p_2, v_2, T_2) bringen wir durch adiabatische Ausdehnung, die mit Temperaturerniedrigung verbunden ist, das Gas in den Zustand (III), der charakterisiert ist durch die Angaben p_3 , v_3 , T_3 .

3. Vom Punkte (III) nun komprimieren wir isotherm bei der Tem-



Fig. 19.



Fig. 20.

²⁾ Vgl. die Ausführungen auf pag. 161 u. 166.

prozess T_1 bis zum Punkte p_2 und dem spezifischen Volumen v_2 (Zustand (6)), die so gewählt werden, daß

4. von (p_1, v_1, T_1) durch eine adiabatische Kompression die Substanz wieder in den Anfangszustand (p_1, v_1, T_1) gebracht wird.

Maner willens wir den ganzen Prozeß so führen, daß er quasistatisch verläuft, d. h. wir wollen ihn auf unendlich Kleines des äußeren Druck gleich dem äußeren Druck setzen und ferner bei verändernder Wärmezufuhr die Temperaturdifferenzen unendlich klein machen, wie es der in Nr. 13 gegebene Definition eines quasistatischen Prozesses entspricht.

Die Kurvensücke (1, 2) und (3, 4) sind gleichzeitige Hypothek als Isothermen; die Strecken (2, 3) und (4, 1) dagegen sind adiabatische Kurven, die, wie früher festgestellt, steiler abfallen als die Isothermen. Es ist daher stets möglich, p_2 und v_2 so zu wählen, daß man durch einen adiabatischen Prozeß wieder nach dem Punkte (1) kommt. Dann durch (1) geht eine Adiabate, die die Isotherme T_1 schneiden muß. Die Fläche in Fig. 10 geben in Übereinstimmung mit unserer Schilderung die Richtung an, in der der Prozeß durchlaufen wird. Wir wissen von vornherein, daß das schraffierte Flächenstück die gesamte Arbeit darstellt, die in unserem Falle negativ ist, da bei dem geschlossenen Umlaufen die Fläche zur Rechten der verlaufenden Peripherie bleibt. Da nach dem ersten Hauptsatz für Kreisprozesse $q + s = 0$ ist, so muß also eine positive Wärmezufuhr, deren in Fig. gezeichnete Betrag ebenfalls gleich dem schraffierten Flächenstücke ist, von außen zugeführt werden, was natürlich nur auf den Isothermen geschehen kann, da die Adiabaten ja gerade durch schließende Wärmezufuhr charakterisiert sind. Die Arbeit s setzt sich aus vier Teilbeiträgen s_1, s_2, s_3, s_4 zusammen, die auf die Strecken (1, 2), (2, 3), (3, 4), (4, 1) entfallen und die wir jetzt mittels des ersten Hauptsatzes berechnen wollen. Nach Gl. (45) lautet derselbe für ideale Gase:

$$(46) \quad c_v dT = d'q - p dv = d'q - \frac{RT}{v} dv;$$

wir wenden diese Gleichung zuerst an auf die Strecke (1, 2), auf der $T = T_1$, also $dT = 0$ ist. Also wird (46):

$$d'q_1 = p dv,$$

oder integriert von (1) bis (2):

$$(47) \quad q_1 = \int_1^2 p dv = \frac{RT_1}{m} \int_1^2 \frac{dv}{v} = \frac{RT_1}{m} \log \frac{v_2}{v_1},$$

daraus folgt für die Arbeit s_1 :

$$(48) \quad s_1 = - \int_1^2 p dv = - \frac{RT_1}{m} \log \frac{v_2}{v_1}.$$

q_1 ist die von außen zugeführte Wärmemenge; auf dieser Strecke ist q_1 positiv, da $v_2 > v_1$ ist; wir können uns denken, daß q_1 einem Wärmer-

reservoir B_1 aufgenommen wird, mit dem das ideale Gas während der Dauer dieses Teilprozesses in Berührung ist und von dem es durch Leitung Wärme entnimmt; die Temperatur des Reservoirs wird also höher sein als T_1 . Da wir aber den ganzen Vorgang quasistatisch verlaufen lassen wollen, so denken wir die Reservoirtemperatur nur an unendlich Kleines höher als T_1 , d. h. nennen sie zunächst gleich T_1 setzen; der Einfachheit halber wollen wir das Reservoir auch so groß machen, daß seine Temperatur bei der Wärmeabgabe an unser Gas dauernd T_1 bleibt. Ein solches Reservoir nennen wir in Zukunft der Herve höher ein „unendlich großer“. Da $q_1 = -a_1$ ist, so ist a_1 , die von außen zugeführte Arbeit, negativ, d. h. der Körper leistet Arbeit nach außen: „Wärme wird in Arbeit verwandelt“.

Auf der zweiten Teilstrecke (2, 3), die eine Adiabate ist, ist $P\,dV = 0$; also ist nach (86):

$$(87) \quad a_2 = - \int_1^2 p\,dV = \int_1^2 c_v\,dT = c_v(T_2 - T_1).$$

Die Arbeit, die hier ebenfalls negativ ist, wird hier aus der inneren Energie des Gases bestanden, die von den nach außen abgegebenen Arbeitsbetrag abnimmt.

Die dritte Teilstrecke (3, 4) ist die Isotherme T_2 . Wir haben hier offenbar die (88) und (89) analogen Gleichungen:

$$(88) \quad q_3 = \int_3^4 p\,dV = \frac{RT_2}{\mu} \int_3^4 \frac{dV}{V} = \frac{RT_2}{\mu} \log \frac{V_4}{V_3}, \quad \text{und}$$

$$(89) \quad a_3 = - \int_3^4 p\,dV = - \frac{RT_2}{\mu} \log \frac{V_4}{V_3}.$$

Hier ist q_3 negativ, und folglich a_3 positiv. Es wird also negative Wärme q_3 von einem zweiten Reservoir B_2 aufgenommen, oder besser ausgedrückt, positive Wärme von dem abstrahierenden Gas an das Reservoir B_2 abgegeben; da der Prozeß quasistatisch ist, können wir die Temperatur des Reservoirs B_2 unendlich wenig kleiner als T_2 ; besser sei auch B_2 unendlich groß, so daß seine Temperatur gleichfalls als dauernd konstant betrachtet werden darf. Bei diesem Teilprozeß wird „Arbeit in Wärme verwandelt“.

Die letztere Strecke endlich ist wieder eine Adiabate; auf ihr gilt analog (91):

$$(94) \quad a_4 = - \int_4^1 p\,dV = \int_4^1 c_v\,dT = c_v(T_1 - T_2).$$

a_4 ist positiv, und es steigt um diesen Betrag die innere spezifische Energie des Gases, die jetzt wieder ihren Anfangswert $c_v T_1$ erreicht hat, wie es bei einem Kreisprozeß der Fall sein muß.

Man bemerkt, daß die Arbeiten a_1 und a_2 auf den Adiabaten entgegengesetzt gleich sind, sich also gegenseitig in der Gesamtarbeit heben. Als Gesamtarbeit haben wir demnach:

$$(52) \quad a = a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = a_3 + a_4 = \frac{RT_1}{n} \log \frac{p_1}{p_2} + \frac{RT_2}{n} \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Dieser Ausdruck läßt sich noch vereinfachen, wenn man bedenkt, daß die Zustände (2) und (3), bzw. (4) und (1) durch einen adiabatischen Proceß miteinander hervorgehen, dessen Gleichung nach (32) für ein ideales Gas ist:

$$(53) \quad T p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{Const.}$$

Anwendung auf die Zustände (2) und (3) sowie (4) und (1) ergibt:

$$(54) \quad \begin{cases} T_1 p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \\ T_2 p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_1 p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \end{cases}$$

und durch deren Division folgt zwischen den vier spezifischen Volumina die Beziehung:

$$(55) \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3},$$

wobei (54) gestrichen werden kann:

$$(56) \quad a = a_3 + a_4 = \frac{R}{n} (T_1 - T_2) \log \frac{v_1}{v_2}.$$

Für eine beliebige erhaltende Substanz, deren Zustandsgleichung bekannt ist, z. B. für ein der van der Waalschen Gleichung gehorchendes Gas, läßt die vorstehende Rechnung nur dann gelöst werden, wenn die adiabatische Bedingung, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Energiegleichung explizite bekannt ist. Wie schon mehrfach bemerkt, gelingt dies erst unter Voraussetzung eines gewissen Satzes, des sogenannten zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, der, wie man schon hier vermuten kann, dem Carnotschen Proceß erst seine allgemeine Bedeutung verleiht.

Der Carnotsche Proceß ist eine Idealisierung der in der Dampfmaschine vorlaufenden Vorgänge; natürlich können in grade wieder streng isotherme noch streng adiabatische Vorgänge hergestellt werden, auch ist die Arbeitssubstanz kein ideales Gas; doch ist die Idealisierung in die Augen fallend, wenn man sich die schrittweise folgenden Prozesse in der Dampfmaschine vergegenwärtigt.

Bei den thermodynamischen Maschinen liegt die Sache so, daß die Menschheit wirtschaftlich interessiert ist an dem Bruch $\left[\frac{a}{Q} \right]$; denn Q ist die vom Kessel zuströmende Energie, die benutzt werden muß, und a ist die gewonnenen, von der Maschine geleistete Arbeit; deshalb nennt

man $\eta = \left| \frac{a}{Q_1} \right|$ den „thermodynamischen Nuteffekt“ der Maschine. Diese Größe wollen wir für den Carnotschen Prozess beschreiben, was zunächst natürlich nur für ein ideales Gas möglich ist; da $a = -(Q_1 + Q_2) = -Q$ ist, so können wir schreiben:

$$(99) \quad \eta = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_1}.$$

Wir finden so den Nuteffekt nach (95) und (97):

$$(100) \quad \eta = \frac{\frac{R}{T_1} (T_1 - T_2) \log \frac{T_2}{T_1}}{\frac{R}{T_1} T_1 \log \frac{T_2}{T_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

d. h. gleich der Differenz der absoluten Temperaturen, zwischen denen der Prozess abläuft, dividiert durch die absolute Temperatur des heißeren Reservoirs. Jedenfalls hängt also der Nuteffekt nicht von der speziellen Natur des gewählten idealen Gases ab, u. B. nicht von seinem Molekulargewicht, dem spezifischen Wärmeeinw., sondern nur von den absoluten Temperaturen, zwischen denen das Gas arbeitet. Wir werden später sehen, daß dieses Resultat ganz allgemein gilt, mit welcher Substanz auch der Carnotsche Prozess abgeleitet wird; das hängt aber, wie aus dem Vorhergehenden verständlich sein wird, erst mit Hilfe des sogenannten zweiten Hauptsatzes. Man kann die Gleichungen (97) und (100) kombinieren, indem man Q_2 eliminiert. Dann folgt zunächst

$$\frac{Q_2 + Q_1}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

oder in symmetrischer Form:

$$(101) \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad \text{oder} \quad \sum \frac{Q}{T} = 0.$$

Nach dem vorher Gesagten ist es selbstverständlich, daß auch diese Gleichung sich mit Hilfe des ersten Hauptsatzes in der geschlossenen Weise vollständig beweisen lassen wird.

Was ist nun der Effekt des Carnotschen Prozesses? Das Gas ist am Ende wieder genau in demselben Zustande wie vorher, da es einen Kreisprozeß beschreiben hat. Dagegen ist aus einem Wärmereservoir R_1 der absoluten Temperatur T_1 die positive Wärmemenge Q_1 entnommen und an ein Reservoir R_2 von der tieferen Temperatur T_2 die gleichfalls positive Wärmemenge $-Q_2 = Q_2'$ abgegeben worden; gleichzeitig ist die negative äußere Arbeit $a = -(Q_1 + Q_2) = Q_1' - Q_2'$ von außen auf das System geleistet worden, oder die positive Arbeit $a' = -a = Q_2 - Q_1'$ nach außen abgegeben worden. Es ist also eine Wärmemenge $Q_1 - Q_2'$ von der Temperatur T_1 in Arbeit a' verwandelt worden, und eine Wärmemenge Q_2' von der Temperatur T_2 auf die tieferen Temperatur T_2 übertragen. Wir haben also — darin zeigt sich wieder die oben behauptete An-

logie der thermodynamischen Maschinen zum Carnot'schen Kreisprozeß — in letzterem ein Mittel, um warmen Körpern (Reservoirs) Wärme zu entziehen und die (verlorenen) Wärme in Arbeit zu verwandeln.

Man läßt sich den Prozeß in ungescheiter Richtung durchlaufen, da er qualitativ gefolgt ist, dann sind nur unendlich kleine Druck- und Temperaturänderungen notwendig. Dann verzeichnen q_1 , q_2 , α der Vorzeichen und das Resultat ist: eine positive Arbeit α wird von außen in das System hineingesteckt und verschwindet als Arbeit; aus dem tieferen Reservoir (T_2) wird eine positive Wärmemenge q_1 entnommen und es das oben eine positive Wärmemenge $q_2' = -q_1$ abgeführt, die in das System hineingesteckte Arbeit ist $\alpha = -q_2 + q_1 = q_1' - q_1$; das Gas ist am Ende wieder im Anfangszustand.

Lassen wir endlich den Prozeß einmal in direkter und dann in umgekehrter Richtung vor sich gehen, so ist der ganze Effekt gleich Null; Arbeit ist weder geleistet noch gewonnen, die Reservoirs sind unverändert, das Gas dasselbe. Die durch den direkten Prozeß in der Natur hervorgerufenen eben aufgeführten Änderungen sind durch den letzten gerade kompensiert worden.

Wir haben im Carnot'schen Kreisprozeß ein Beispiel eines Vorgangs vor uns, den man „reversibel“ nennt, weil er durch geringste Änderungen vollständig rückgängig gemacht werden kann, so daß nicht die geringste Änderung in der Natur zurückbleibt. Solche Prozesse werden uns im nächsten Kapitel näher beschäftigen.

22. Polytropische Prozesse, verallgemeinelter Carnot'scher Prozeß.

Wir haben in den Nummern 24 und 25 den ersten Hauptsatz auf folgende vier spezielle Prozesse angewendet, auf isochorische ($dv = 0$), isobarische ($dp = 0$), isotherme ($dT = 0$), adiabatische ($dQ = 0$). Wir wollen jetzt einen allgemeinen Prozeß betrachten, zu dessen analytischer Formulierung wir folgendermaßen gelangen: In jedem der genannten Fälle können wir der betrachteten Substanz, z. B. einem Mol ein Gas, einen für den gerade betrachteten Prozeß charakteristischen Wert der spezifischen Wärme zuschreiben. Bei dem isochorischen Prozeß ist die betreffende spezifische Wärme c_v , d. h. bei konstantem Volumen, beim isobaren entsprechend c_p (spezifische Wärme bei konstantem Druck); beim isothermen Prozeß verhält sich das Gas so, als ob es eine unendlich große spezifische Wärme hätte, denn seine endliche Wärmewerte trägt die Temperatur nicht; beim adiabatischen Falle endlich kommt dem Gas die spezifische Wärme 0 zu, denn ohne Wärmewechsel ändert sich die Temperatur. Wir können also bereits vier spezielle Werte der spezifischen Wärme:

$$c_{v1} = 0; \quad c_{v2}; \quad c_{p1}; \quad c_{p2} \text{ (mit } c_{p2} = c_{v2} + 1 \text{).}$$

Darzwischen können uns ebenfalls noch unendlich viele positive Werte, die wir γ nennen wollen, eingestellt werden, und man sieht

andereits leicht an, daß auch alle negativen Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ von γ physikalisch zulässig sind; denn man kann der Substanz positive Wärme zuführen und sie gleichzeitig so drücken, daß ihre Temperatur sinkt. Ist ein Wert γ zwischen $-\infty$ und $+\infty$ entspricht eine bestimmte Art der mit der Substanz vorgenommenen Zustandsänderung. Solche Prozesse, bei denen der arbeitenden Substanz eine beliebige konstante spezifische Wärme γ zukommt, heißen allgemein „polytropische Prozesse“ und die sie darstellenden Kurven in der p - v -Ebene „polytropische Kurven“ oder kurz „Polytropen“. Die Isobaren $p = \text{const.}$, die Isochen $v = \text{const.}$, die Isothermen $p \cdot v = \text{const.}$ und die Adiabaten $p \cdot v^\gamma = \text{const.}$ sind also spezielle Fälle von Polytropen.

Durch jeden Punkt der p - v -Ebene läßt sich nun eine Isotherme und eine Adiabete hindurchlegen, deren Schnittpunkt gegen die Abszissenachse zur Bestimmung vollen. Aus der Gleichung der Isotherme ergibt sich der Wert:

$$(108) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\text{isoth.}} = -\frac{p}{v},$$

während für die Adiabete folgt:

$$(109) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\text{ad.}} = -\frac{\gamma p}{v}.$$

Da $\gamma = \frac{c_p}{c_v} > 1$ ist, so ist die Adiabete steiler als die Isotherme gegen die Abszissenachse geneigt, wie wir dies schon früher festp-gestellt hatten.

Wir wollen nun die analoge Untersuchung für eine beliebige Polytrope anstellen. Nach der Definition derselben kommt der arbeitenden Substanz während einer polytropischen Zustandsänderung eine konstante spezifische Wärme γ zu, deren Wert im übrigen zwischen $-\infty$ und $+\infty$ jeden beliebigen Wert haben kann. Der erste Hauptsatz leitet im Falle der Masseneinheit eines solchen Gases:

$$(110) \quad c_v dT = p dv = p dv = \gamma dT - p dv,$$

oder nach Einsetzung des Wertes von p :

$$(111) \quad (c_v - \gamma) dT + \frac{R}{M} \frac{T}{v} dv = 0,$$

eine Gleichung, die sich nach Division mit T integrieren läßt:

$$(c_v - \gamma) \log T + \frac{R}{M} \log v = \text{const.}$$

Bemerkt man, daß $\frac{R}{M} = c_p - c_v$ ist, und geht man von den Logarithmen zu den Potenzen über, so nimmt die letzte Gleichung die Gestalt an:

$$T^{c_p - \gamma} v^{c_p - c_v} = \text{const.},$$

oder auch:

$$(112) \quad T v^{\frac{\gamma - c_v}{c_p - c_v}} = \text{const.}$$

Diese Gleichung werde also die Polytrope in der T - v -Ebene darstellt, zusammen mit der Zustandsgleichung ergibt sich daraus für die Gleichung der Polytrope in der p - v -Ebene:

$$(195) \quad p v^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{Const.},$$

die bei den oben zusammengeordneten speziellen Werten von γ bzw. in eine Isobare, Isobare, Isochore oder Adiabate übergeht, wie es sein muß. Die Förmung der allgemeinen Polytrope gegen die Adiabatecurven ergibt sich nach (195) so:

$$(196) \quad \left(\frac{dv}{dT} \right)_{\text{ad}} = - \frac{v}{T} \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot \frac{p}{T},$$

und der Koeffizient $\frac{v}{T} \frac{\gamma-1}{\gamma}$ kann jeden beliebigen Wert zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen.

Die folgende Tabelle zeigt, wie sich $\frac{v}{T} \frac{\gamma-1}{\gamma}$ ändert, wenn γ das ganze Intervall von $-\infty$ bis $+\infty$ durchläuft.

$\gamma =$	$-\infty$	0	γ_0	γ_0	∞	$+\infty$
$\frac{v}{T} \frac{\gamma-1}{\gamma} =$	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{\gamma_0-1}{\gamma_0}$	0	0	$+\frac{1}{2}$



Fig. 31.

In der Fig. 31 ist das Verhalten graphisch dargestellt.

Insoweit man einen Krüppelmaß, der in der p - v -Ebene als ein Kreis dargestellt wird, so entspricht jedes Linienelement desselben einem andern Werte von γ , also auch von $\frac{v}{T} \frac{\gamma-1}{\gamma}$. Es sei dem Leser überlassen, diesen einfachen Beispiel im ähnlichen durchzuführen.

Die Gleichung der Polytrope (166) oder (167), oder auch in der Differentialgleichung (168) ist offenbar große Ähnlichkeit mit der der Adiabate. Bei einer Prüfung der obigen Ableitung erkennt man leicht, daß diese Ähnlichkeit auch umgekehrt besteht, als man die Gleichung der Polytrope, ebenso wie die der Adiabate, nur deshalb gewinnen konnte, weil außer der Zustandsgleichung auch die bekannte Energiegleichung $\alpha = c_v T + \text{const.}$ des idealen Gases benutzt werden konnte. Für einen beliebigen Stoff, für den α als Funktion der Zustandsvariablen nicht gegeben ist, läßt sich die Gleichung der Polytrope nur vermittelst des ersten Hauptsatzes gewinnen, der es gestattet, wenn die Zustandsgleichung bekannt ist, die Energiegleichung abzuleiten.

Für wollen wir einen Kreisprozeß betrachten, der aus zwei Isothermen und zwei Polytropen mit derselben Konstanten γ besteht. Der Unterschied gegen den Carnotischen besteht also darin, daß die Adiabaten durch gleichartige Polytropen ersetzt sind (Fig. 88).

Vom Punkte (1) (p_1, v_1, T_1) wird das ideale Gas rasch einer der Zustandsveränderungen ausgesetzt bis zum Punkte (2) (p_2, v_2, T_2) ; gleichzeitig wird eine Wärmemenge q_1 aus einem unendlich großen Reservoir von der Temperatur T_1 aufgenommen; dieser Teil nimmt also mit Constant überein, und infolgedessen haben α_1 und q_1 die Werte, die durch die Gleichungen (88) und (90) gegeben sind:

$$\alpha_1 = + q_1 = \frac{RT_1}{\gamma} \log \frac{v_1}{v_2}.$$

Vom Punkte (2) gelangt man durch eine polymorphe Zustandsveränderung zum Punkte (3), die durch die Werte (p_3, v_3, T_3) bestimmt ist. Nach der Differentialgleichung der Polytrope ist hier:

$$(\alpha - p) dT = - p dv,$$

also:

$$q_2 = (\alpha_3 - p)(T_3 - T_2),$$

während sich nach Definition der Polytrope die Wärmemenge q_2 zu

$$q_2 = \gamma (T_3 - T_2)$$

ergibt. Da $T_3 < T_2$ ist, so muß, damit $q_2 > 0$ ausfällt, was wir annehmen wollen, $\gamma < 0$ gewählt werden. Diese positive Wärmemenge q_2 muß aus

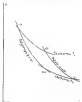


Fig. 88

einem Reservoir angeschlossen werden, dessen Temperatur sich während der polytropischen Ausdehnung von T_1 auf T_2 erniedrigt, so daß stets ein quantitativer Wärmeübergang vom Reservoir zu dem Kleinen (im mittlichen Sinne, das den Kreisprozeß durchläuft. Am einfachsten läßt sich dies so verstehen, daß man als Reservoir ebenfalls ein kleines Gas nimmt, und daß man in jedem Augenblicke durch passende adiabatische Volumenänderung desselben dafür sorgt, daß seine Temperatur stets um ein gewisses kleines höher ist als die des „Arbeitsgases“.

Von (2) bis (4) [p_2, v_2, T_2] gelangt man wieder auf einer Isotherme, und man hat, wie beim Carnot-Prozesse, gemäß (18) und (19):

$$-q_2 = q_1 = -\frac{RT_2}{n} \log \frac{v_2}{v_1}.$$

Endlich geht man auf einer Polytrope von der masselichen Konstanten γ wieder nach (1) zurück, wovon der Kreisprozeß geschlossen ist. Hierin ist offenbar:

$$q_2 = (q_1 - \gamma)(T_1 - T_2),$$

während

$$q_3 = \gamma(T_1 - T_2)$$

wird. Diese Wärmemenge q_3 fließt unter den gemachten Voraussetzungen negativ aus, und also an ein Reservoir abgegeben. Man kann daher wieder dasselbe Reservoir benutzen, das die Wärmemenge q_2 geliefert hat, indem man wieder dafür sorgt, daß die Bedingungen des quantitativen Überganges erfüllt sind. Da offenbar $q_2 = -q_3$ ist, so hat im Punkte (3) dieses Reservoir seine gesamte Wärme wieder gewonnen und ist auch noch in seinem Anfangszustande wieder angekommen.

Die gesamte Arbeit ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} a &= a_1 + a_2 + a_3 + a_4 \\ &= \frac{RT_1}{n} \log \frac{v_2}{v_1} + \frac{RT_2}{n} \log \frac{v_2}{v_1} + (q_1 - \gamma)(T_1 - T_2) + (q_1 - \gamma)(T_1 - T_2). \end{aligned}$$

Die beiden letzten Glieder haben sich fast, genau wie die Arbeitsleistungen auf den Adiabaten beim Carnot'schen Prozesse. Bedenkt man ferner, daß v_2 und v_1 einander, v_4 und v_3 einander durch einen polytropischen Prozeß einander hervorgehen, so hat man gemäß (10a) die Beziehungen:

$$T_1 v_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_2 v_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

$$T_1 v_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_2 v_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

und durch Division folgt:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_4}{v_3},$$

womit der Ausdruck für die Arbeit a übergeht in:

$$a = a_1 + a_2 = \frac{R}{n} \log \frac{v_2}{v_1} (T_1 - T_2),$$

Für die gesamte (positive und negative) zugeführte Wärme findet man, da $q_2 = -q_1$ ist:

$$\begin{aligned} \tau &= q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = \\ &= q_1 + q_3 = \frac{RT_1}{\alpha} \log \frac{q_1}{T_1} + \frac{RT_2}{\alpha} \log \frac{q_1}{T_2} = -\frac{R}{\alpha} \log \frac{T_1}{T_2} (T_1 + T_2), \end{aligned}$$

also $\alpha + \eta = 0$, wie es bei einem jeden Kreisprozeß sein muß.

Für den thermodynamischen Nutzeffekt, d. h. für das Verhältnis zwischen geleisteter Arbeit und positiver zugeführter Wärme haben wir hier entsprechend zu setzen:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{R}},$$

da hier nicht nur auf der ersten, sondern auch auf der zweiten Polytrope Wärme zugeführt wird. Man erhält so für den Nutzeffekt:

$$(118) \quad \eta = \frac{\frac{R}{\alpha}(T_1 + T_2) \log \frac{T_1}{T_2}}{\frac{R}{\alpha} T_2 \log \frac{T_1}{T_2} + (T_1 + T_2)},$$

und dieser ist kleiner als der des Carnotschen Prozesses. Man kann es allerdings möglich, hier den Nutzeffekt ein wenig anders zu deuten. Denn die auf der ersten Polytrope aufgenommene Wärmemenge q_1 wird ja auf der zweiten Polytrope wieder abgegeben, und man kann sich sehr vorstellen, daß die Abgabe an das nächste Reservoir geschieht, das die Wärme q_1 ursprünglich geliefert hatte. Dann ist auch Beheizung einer Zylinder der Maschine dieses Reservoir wieder zu Anfangszustand, und man kann von der Wärmemenge q_1 bei der Berechnung des Wirkungsgrades abstrahieren. Dann würde man finden:

$$(118a) \quad \eta = \left[\frac{R}{\alpha} \right] = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

und dies wäre genau gleich dem Nutzeffekt des Carnotschen Prozesses. Je nachdem der Nutzeffekt deklariert wird, erhält man also den Satz, daß der verallgemeinerte Carnotsche Prozeß einen kleineren oder einen ebenso großen Wirkungsgrad besitzt, wie der Carnotsche selbst. In der Literatur sind darüber gelegentlich Streitigkeiten entstanden, die aber im Grunde nur Nichtsverständhaltung dieser beiden verschiedenen Deutungen auszuwählen sind. Wir halten uns an die ursprüngliche Definition, die in Gl. (118) ausgedrückt ist, und erklären also den Nutzeffekt des „verallgemeinerten Carnotschen Prozesses“ für kleiner als den des gewöhnlichen.

Wir werden später (Nr. 88) beweisen, daß es keinen Prozeß gibt, der einen größeren Wirkungsgrad besitzt als der Carnotsche, daß vielmehr alle von dem Carnotschen streichenden Kreisprozesse einem kleineren Nutzeffekt besitzen als dieser. Der obige Fall ist ein Beispiel dieses allgemeinen Satzes.

24. Chemische Reaktionen ohne Volumänderungen.

Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet des ersten Hauptsatzes bilden die chemischen Reaktionen, von denen wir zunächst diejenigen besprechen wollen, die ohne Volumänderungen, d. h. ohne Leistung äußerer Arbeit, vor sich gehen. Es sind dies sehr ausgedehnt die Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen, da bei ihnen die Volumänderungen minimal sind. Dagegen sind hier im allgemeinen Reaktionen, bei denen Ionen beteiligt sind, auszunehmten, weil die dabei auftretenden Volumänderungen, d. h. äußeren Arbeiten, erheblich zu sein pflegen. Nur wenn diese Ionen Vorgänge in geschlossenen Gefäßen vor sich gehen, fallen sie unter die in dieser Nummer zu behandelnden Fälle; die übrigen näher sehen wir in der nächsten Nummer.

Der erste Hauptsatz lautet hier, zufolge des Fehlers äußerer Arbeit, die einfache Form an:

$$(110) \quad U_2 - U_1 = Q.$$

U_1 bedeutet die innere (chemische) Energie des Stoffes vor der Reaktion, U_2 diejenige nach derselben, Q die von außen zuzuführende Wärme. Man erkennt, daß in diesem speziellen Falle die von außen zuzuführende Wärmemenge Q auch nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems, aber nicht mehr vom Wege, abhängt.

Die chemischen Vorgänge lassen sich nun in zwei große Klassen einteilen: in solche, bei denen eine Zuhilfenahme äußerer Wärme notwendig ist, und in solche, die umgekehrt Wärme nach außen abgeben. In der Thermodynamik nennt man erstere „endothermische“, letztere, die bei weitem häufigere sind, „exothermische“ Vorgänge. Ferner pflegt man hier, um im Gegensatz zu unserer Schreibweise — die von System abgegebene Wärmemenge als positiv zu rechnen und bezeichnet deshalb exothermische Vorgänge, d. h. solche, denen in unserer Ausdrucksweise negative Wärme von außen zugeführt wird, als Vorgänge mit positiver „Wärmetörung“, endothermische als solche mit negativer Wärmetörung. Wie behalten unsere Voreinstellung im folgenden bei.¹⁾

Zugleich ist es notwendig, eine zweckmäßige Symbolik einzuführen. Der Chemiker schreibt die Reaktion, die von einem Atom Pb und einem Atom S ein Molekül PbS entstehen läßt, folgendermaßen:



Diese gibt in der Tat die Ausgangs- und Endprodukte und ihre relativen Mengen richtig an, sagt aber nichts über die energetischen Verhältnisse

¹⁾ Derselbe strenger wissenschaftlichen Überlegung, mit denen der Chemiker arbeitet, der ist eine selbstverständliche Folge der Tatsache, daß es auch in beiden Formulierungen um denselben Sachverhalt (das Energiegleichgewicht) handelt. Nur schreibt der Chemiker statt (110):

$$(110a) \quad U_2 - U_1 = -Q + q'$$

und bezieht die Formeln auf die Größe q' .

an. Wir wollen dagegen von jetzt an mit einem chemischen Symbol, z. B. Pb, nicht nur den Stoff, sondern zugleich die innere Energie eines Gramatoms bzw. Grammolekels dieses Stoffes bezeichnen. Wir verstehen also unter Pb die (innere) Energie eines Gramatoms Pb, unter \bar{P} die eines Gramatoms \bar{P} , unter \overline{PbO} die eines Grammolekels \overline{PbO} . Insgesamt werden wir uns nach an folgende Vereinbarung halten: Jede Stoffbezeichnung wir durch schräge Klammern [], Energie durch runde (), zerkleinerte durch geschweifte Klammern { }. Es bedeutet also z. B. $[H_2O]$ die Energie eines Grammolekels H_2O , (H_2O) die von 1 Mol diesem Wasser, $\{H_2O\}$ diejenige von ein Mol Wasserdampf.

Kann man in dieser Weise eine Reaktion zwischen $Pb + 2H_2O \rightleftharpoons PbO + 2H_2$ thermodynamisch vollständig schreiben wollen, so haben wir zu setzen:

$$(111) \quad \begin{cases} U_1 = [Pb] + [2H_2O] \\ U_2 = [PbO] + [2H_2] \end{cases}$$

d. h. die Energie des Anfangszustandes ist die von je einem Gramatom Pb und 2 die des Endzustandes U_2 ist gleich der Energie eines Mols H_2 bei der gewählten (von der natürlichen Temperatur). Eine Messung von Q ergibt nun, daß die Reaktion eine positive Wärmeabgabe von 14600 cal liefert; also ist $Q = -14600$ cal zu setzen, und die vollständige thermodynamische Gleichung lautet folgendermaßen:

$$(112) \quad [PbO] + [2H_2] - [Pb] - [2H_2O] = -14600 \text{ cal.}$$

Es versteht sich von selbst, daß hier U_1 und U_2 nicht in Erg., sondern in Kalorien gemessen sind.

Betrachten wir als weiteres Beispiel die Schmelze von 1 Grammol H_2O bei 0 Grad Cel. Dann haben wir:

$$U_1 = [H_2O], \quad U_2 = (H_2O);$$

die Schmelzwärme pro Gramm beträgt 80 cal, also $Q = 18 \cdot 80$ cal, da 18 das Molekulargewicht des Wassers ist. Also lautet die thermodynamische Gleichung für diesen Vorgang:

$$(113) \quad (H_2O) - [H_2O] = 18 \cdot 80 \text{ cal};$$

der Vorgang ist also ein solcher mit negativer Wärmetönung oder einer endothermischen Reaktion.

Diese Beispiele lassen sich leicht ins Ungeheure vermehren. Wofür der Leser auf Spezialwerke über Thermodynamik verwiesen werden muß.

Eine Festung des ersten Hauptsatzes läßt sich nun in folgender Weise vornehmen: Da die Energie U nur von dem augenblicklichen Zustande abhängt, so muß es gleichgültig sein, auf welche Weise man vom Anfangszustand zum Endzustand übergeht. Liefert man eine und dieselbe Reaktion auf verschiedenen Wegen vom natürlichen Anfangszustand zum natürlichen Endzustand, so muß demgemäß die Wärmetönung, wie schon oben erwähnt, in beiden Fällen gleich sein (wenn auch, wie hier ja dargestellt vorausgesetzt, die äußere Arbeit A beliebig verschieden sein kann). Diese Aussage des ersten Hauptsatzes trifft

von in der Tat so und ist bekannterweise bereits schon vor der allgemeinen Aufstellung des Energieprinzips von Hess im Jahre 1840 experimentell gefunden und von ihm als „Gesetz des konstanten Wärmevermögens“ bezeichnet worden. Das folgende Beispiel von Hess möge das oben Gesagte erläutern.

Als Ausgangsmaterial sei ein Grammmolekül H_2SO_4 und zwei Grammmoleküle NH_3 in unendlicher Verdünnung in wässriger Lösung gewählt, was wir $2\text{NH}_3 + a g$ schreiben. Also ist:

$$U_1 = (\text{H}_2\text{SO}_4) + (2\text{NH}_3 + a g).$$

Daraus bildet sich schwefelsaures Ammoniak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in wässriger Lösung, ebenfalls unendlich verdünnt; also ist:

$$U_2 = ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + a g).$$

Bei der Reaktion entsteht eine positive Wärmerhebung von 30100 cal.⁷⁾ Also lautet die Thermodynamische Gleichung:

$$(114) \quad ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + a g) - (\text{H}_2\text{SO}_4) - (2\text{NH}_3 + a g) = -30100 \text{ cal.}$$

Statt von konzentrierter Schwefelsäure auszugehen, die dann unendlich verdünnt (H_2SO_4) zusammengebracht wird, kann man z. B. stattdes mit Mol (H_2O) zu einem Mol (H_2SO_4) mischen und dann erst $2\text{NH}_3 + a g$ zugeben. Dann erhalten wir folgende Gleichungen:

$$(115) \quad (\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}) - (\text{H}_2\text{SO}_4) - (\text{H}_2\text{O}) = -6480 \text{ cal.},$$

d. h. daß bei einer Lösung von 1 Mol H_2SO_4 in 1 Mol Wasser 6480 cal frei werden. Weiter ergibt sich:

$$(116) \quad ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + a g) - (\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}) - (2\text{NH}_3 + a g) = -48580 \text{ cal.},$$

d. h. wenn man zu dieser in 1 Mol Wasser verdünnten Schwefelsäure unendlich verdünntes NH_3 hinzugebt, werden 48580 cal frei. Addiert man (114) und (116), so erhält man:

$$(117) \quad ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + a g) - (\text{H}_2\text{SO}_4) - (2\text{NH}_3 + a g) \\ = - (48580 + 6480) \text{ cal} = -55060 \text{ cal.},$$

also mit (114) fast völlig übereinstimmend. Das eine Mol Wasser ist in (117) stattdes in die Bezeichnung „a g“ mit eingebracht.

Hess hat dieses Beispiel noch weiter durchgeführt, indem er nun H_2SO_4 zunächst in 2 Molen Wasser verdünnte und dann erst mit $2\text{NH}_3 + a g$ zusammenbrachte. Dann ebenso unendliche Verdünnung mit 2 Molen Wasser usw. Er fand dann folgenden:

$$(\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}) - (\text{H}_2\text{SO}_4) - 2(\text{H}_2\text{O}) = -9796 \text{ cal.},$$

$$((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + a g) - (\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}) - (2\text{NH}_3 + a g) = -49488 \text{ cal.}$$

durch deren Addition man erhält:

$$(118) \quad ((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + a g) - (\text{H}_2\text{SO}_4) - (2\text{NH}_3 + a g) \\ = - (9796 + 49488) \text{ cal} = -59284 \text{ cal.}$$

⁷⁾ Die in unseren Tabellen selbst nicht stehen; ich habe sie mit 1 Grammmolekül H_2SO_4 angegeben, was für die Sache natürlich gleichgültig ist.

Wärmestrom Q in der Zeit t durch einen Querschnitt F mit der Temperatur θ in der Richtung x ist gegeben durch

Entsprechend ergibt sich:

$$\begin{aligned} (H_2SO_4 + 3H_2O) - (H_2SO_4) - 3(H_2O) &= -15120 \text{ cal.} \\ (3NH_4)_2SO_4 + 6H_2O - (H_2SO_4 + 3H_2O) - (2NH_3 + 6H_2O) &= -87600 \text{ cal.} \end{aligned}$$

und die Addition liefert wieder:

$$\begin{aligned} (115) \quad & \{(3NH_4)_2SO_4 + 6H_2O\} - (H_2SO_4) - (2NH_3 + 6H_2O) \\ &= -87600 + 15120 \text{ cal} = -82480 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Vergleicht man die Wärmestromen in den Gleichungen (114), (117), (118) und (119), so sieht man, wie es der erste Hauptsatz verlangt, innerhalb der Versuchfehler übereinst.

Wir haben oben erwähnt, daß bei Reaktionen, bei denen gasförmiger Bestandteil auftreten, zu allgemeinen die Arbeitsleistung berücksichtigt werden muß. Läßt man aber solche Reaktionen z. B. in der sogenannten Barometrischen Bombe, d. h. in einem verschlossenen Gefaße, vor sich gehen, wodurch Volumenarbeit auszuüben wird, so läßt sich dies unter dem Gesicht der konstanten Wärmestromen. Ein letzter geläufiger Beispiel ist die Bildung von Wasserstoff auf dem folgenden 2001 Wege. Klarwits hat man gefunden:

$$(120) \quad [FeSO_4] - [Fe] - [S] - 2[O_2] = -104910 \text{ cal.}$$

Andererseits ist aber auch:

$$\begin{aligned} [SO_4] - [S] - [O_2] &= -71660 \text{ cal.} \quad \text{und} \\ [FeSO_4] - [Fe] - [SO_4] - [O_2] &= -146160 \text{ cal} \end{aligned}$$

und die Addition liefert:

$$\begin{aligned} (121) \quad [FeSO_4] - [Fe] - [S] - 2[O_2] &= -146160 + 71660 \text{ cal} \\ &= -104910 \text{ cal.} \end{aligned}$$

also ganz übereinstimmend mit der auf dem ersten Wege gewonnenen Zahl.

Umgekehrt kann man aus dem ersten Hauptsatz heraus, zu sei indirekten Wege die Wärmestrom von Reaktionen bestimmen, die direkt entweder unter den bestehenden Bedingungen gar nicht vor sich gehen oder nicht gemessen werden können. Es sei z. B. gefragt nach der Reaktion, die wir symbolisch durch

$$(AB) = (A) + (B)$$

anduten. Man kann diese dann folgendermaßen finden, wenn A und B mit andern Stoffen C und D reagieren:

$$(a) \quad (AC) - (A) - (C) = \alpha,$$

$$(b) \quad (BD) - (B) - (D) = \beta.$$

Ferner mögen die Stoffe C und D folgende Verbindung eingehen:

$$(c) \quad (CD) - (C) - (D) = \gamma,$$

und endlich möge noch folgende Reaktion vor sich gehen:



Subtrahiert man Hl. (4) von (8) und addiert (6) und (8) an (8) hinzu, so folgt eine weitere:

$$(dH) = (d) + (H) = a + \beta + \delta + \gamma.$$

Dies ist aber nichts anderes, als die thermochemische Gleichung der gesuchten Reaktion. Ein Beispiel ist folgendes: Gewurst wird die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd, die direkt experimentell nicht bestimmbar ist. Dagegen sind folgende Reaktionen bekannt:



Die eine stellt die Bildung von Kohlenoxyd aus Kohlenstoff und Sauerstoff, die andere aus Kohlenoxyd und Sauerstoff dar. Die Subtraktion ergibt sofort die gesuchte Gleichung:



Endlich liefert eine Anwendung des ersten Hauptsatzes eine ganz allgemeine Aussage über die Abhängigkeit der Wärmeerzeugung einer beliebigen Reaktion von der Reaktions-temperatur. Sie geht wie obenstehender Vorgang nach dem Schema vor sich:

$$m_1(A) + m_2(B) = m_1'(C) + m_2'(D),$$

d. h. m_1 Gramm des Stoffes A verbinden sich mit m_2 Gramm des Stoffes B zu m_1' Gramm des Stoffes C und m_2' Gramm des Stoffes D. Die Wärmeerzeugung werde, wie immer, durch $-Q$ bezeichnet, wobei wir jetzt, aus der Abhängigkeit von T ausschließen, das Argument weglassen: $-Q(T)$. Die spezifischen Wärmen der bei dem Prozess beteiligten Stoffe seien bzw. c_1, c_2, c_1', c_2' . Wir lassen nun folgenden Prozeß vor sich gehen:

1. Bei der Temperatur T möge die fragliche Reaktion (von links nach rechts) vor sich gehen; sie liefere die Wärmeerzeugung $-Q(T)$; dann erwärmen wir die entstehenden Reaktionsprodukte von T auf $T + dT$, was die Wärmerichte $(m_1'c_1' + m_2'c_2')dT$ erfordert. Im ganzen ist also an Wärme von außen zugeführt:

$$Q(T) + (m_1'c_1' + m_2'c_2')dT.$$

2. Wir erzielen denselben Endzustand auf folgende Weise: Wir erwärmen die Ausgangsprodukte A und B auf die Temperatur $T + dT$, was eine Wärmerichte von $(m_1c_1 + m_2c_2)dT$ Kalorien erfordert. Dann lassen wir die Reaktion bei der Temperatur $T + dT$ vor sich gehen, was eine Wärmeerzeugung $-Q(T + dT)$ gibt. Auf diesem zweiten Wege ist also die äußere Wärmerichte insgesamt:

$$Q(T + dT) + (m_1c_1 + m_2c_2)dT.$$

Beide müssen nach dem ersten Hauptsatz einander gleich sein: also ist:

$$Q(T) + (m_1' c_1' + m_2' c_2') dT = Q(T) + dT + (m_1 c_1 + m_2 c_2) dT,$$

oder, da nach dem Taylor'schen Satze, wenn hinter den linearen Gliedern abgebrochen wird, $Q(T + dT) = Q(T) + \frac{dQ}{dT} dT$ ist, so folgt schließlich:

$$\frac{dQ}{dT} = m_1' c_1' + m_2' c_2' = (m_1 c_1 + m_2 c_2),$$

oder auf eine Reaktion mit beliebig vielen Komponenten verallgemeinert:

$$(113) \quad \frac{dQ}{dT} = \sum m_i' c_i' = \sum m_i c_i.$$

$\sum m_i' c_i'$ ist die „Wärmekapazität“ des Systems nach der Reaktion, $\sum m_i c_i$ dergleichen vor derselben. Es ist also der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung gleich der Differenz der Wärmekapazitäten nach bzw. vor der Reaktion.

Ein ganz einfaches Beispiel dafür ist die Schmelzung von Eis bei Null Grad. 1 g Eis wird in 1 g Wasser abgeführt durch Zufuhr von 80 cal. Es ist also $m_1 = m_1' = 1$; alle übrigen m gleich Null. Ferner ist die spezifische Wärme des Wassers gleich $c_1' = 1$, die des Eises $c_1 = 0.501$; also ist:

$$\sum m_i' c_i' - \sum m_i c_i = 0.499 = \frac{dQ}{dT}.$$

Anderswärts heißt die direkte Bestimmung der Schmelzwärme bei verschiedenen Temperaturen nach Petterson den Wert $\frac{dQ}{dT} = 0.80$, also in der Tat völlige Übereinstimmung.

Bei vielen Verbindungen ist sehr engwandert $\sum m_i' c_i' = \sum m_i c_i$ (sogenannte Regel von Berthelot-Kopp); in diesem Falle ist also die Wärmetönung exakt unabhängig von der Temperatur.

30. Chemische Reaktionen mit Volumänderung.

Sind bei einer Reaktion gasförmige Stoffe beteiligt und geht dieselbe nicht im abgeschlossenen Gefäß, z. B. der Berthelot'schen Bombe, vor sich, so ist die äußere Arbeit, in den meisten Fällen die des äußeren konstanten Luftdruckes p_0 , zu berücksichtigen. Es gilt dann der erste Hauptsatz in seiner allgemeinen Form:

$$(114) \quad U_2 - U_1 = Q - \int_1^2 p_0 dV = Q + p_0(V_1 - V_2),$$

wenn V_1 und V_2 die Volumina der gasförmigen Reaktionsstoffe vor und nach der Reaktion sind; von den Volumänderungen der festen und flüssigen Reaktionsstoffe kann abgesehen werden. Für die äußere Arbeit $A_{\text{au}} = p_0(V_1 - V_2)$ kann man einen entsprechenden Ausdruck angeben,

wenn man stoffliche gasförmigen Bestandteile als ideale Gase betrachtet, was innerhalb gewisser Grenzen vollständig ist. Haben wir es mit M_1 Gramme gasförmigen Bestandteilen vor der Reaktion und M_2 nach derselben zu tun, so schließt man, da $M_1 v_1 = P_1$, $M_2 v_2 = P_2$ ist, durch Erweiterung der Zustandsgleichung mit M_1 bzw. M_2 :

$$(127) \quad \begin{cases} p_1 V_1 = RT \frac{M_1}{m_1} = RT v_1, \\ p_2 V_2 = RT \frac{M_2}{m_2} = RT v_2. \end{cases}$$

v_1 , v_2 bedeuten dabei bekanntlich die chemischen Molekulargewichte, bzw. wenn es sich, wie häufig, um Gasgemische handelt, die mittleren Molekulargewichte der Gase vor und nach der Reaktion. Öftersgewöhnlich sind $\frac{M_1}{m_1} = v_1$ und $\frac{M_2}{m_2} = v_2$ die Anzahlen der Grammmoleküle Gas vor und nach dem Prozeß. Damit kann daher der erste Hauptsatz geschrieben werden:

$$(128) \quad U_2 - U_1 = Q + \frac{RT}{J} (v_1 - v_2).$$

Dabei ist das letzte Glied der rechten Seite durch das mechanische Wärmeäquivalent J dividiert, damit auch dieses Glied, wie die übrigen, in Kalorien gemessen ist. Im absoluten Maßsystem ist $R = 8,318 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$, was sich durch Dividieren mit dem mechanischen Äquivalent $4,18 \cdot 10^7$ auf „Kalorien pro Grad“ reduziert. Wir erhalten also aus (128), also in Kalorien ausgedrückt:

$$(129) \quad U_2 - U_1 = Q + \frac{4,18 \cdot T (v_1 - v_2)}{4,18} = Q + 1,985 T (v_1 - v_2).$$

Nehmen wir zunächst als Beispiel die Reaktion, die gemäß (126) vor sich geht, wenn sie in der Bertholotischen Bombe vorgenommen wurde. Nach der Reaktion haben wir dort 1 Mol Kohlenoxyd CO_2 , also $v_2 = 1$; vor derselben hatten wir $\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff $\frac{1}{2} \text{O}_2$; also $v_1 = \frac{1}{2}$, also ist $v_2 - v_1 = -\frac{1}{2}$, und mithin würde, wenn die Reaktion bei Atmosphärendruck und 0°C vor sich ginge, auf der rechten Seite nach (129) hinzuzusetzen sein der Ausdruck $-1,985 \cdot \frac{1}{2} \cdot 273$, was ungefähr 273 Kalorien ausmacht. Die Wärmeerzeugung würde also in diesem Falle um 273 cal größer ausfallen.

Ein weitere Beispiel wäre die Verbrennung von 1 Mol H_2 mit $\frac{1}{2}$ Mol O_2 bei 20°C in flüssigem Wasser, also bei Atmosphärendruck. Liefert diese Reaktion in der Bertholotischen Bombe streu die Wärmeerzeugung $-Q$, so liefert sie jetzt also davon vermindert $-Q$, die sich folgendermaßen berechnet: Es ist $v_2 = 0$, da nach dem Prozeß gar kein Gas mehr vorhanden ist; $v_1 = \frac{1}{2}$, da wir 1 Mol H_2 und $\frac{1}{2}$ Mol O_2 , im ganzen also $\frac{1}{2}$ Mol Gas vor dem Prozeß hatten. Also, da $T = 293^\circ$ ist, liefert nach (129) die thermodynamische Gleichung:

$$(H_2O) - (H_2) - \frac{1}{2}(\text{O}_2) = Q + 1,985 \cdot \frac{1}{2} \cdot 293 = Q + 290 \text{ cal} = \bar{Q}.$$

Die Wärmetönung $-Q$ ist also jetzt um etwa 900-mal kleiner, als vorher bei dem Versuch in der Bartheleminschen Bombe.

Man kann bei den hier betrachteten Reaktionen bei konstantem äußeren Druck auch etwas anders verfahren. Denn der erste Hauptsatz in der hier anzuwendenden Form (130) läßt sich ja so schreiben:

$$(130a) \quad (U_2 + p_0 V_2) - (U_1 + p_0 V_1) = Q.$$

Die Größe

$$(130b) \quad U + p_0 V = J$$

bezeichnet man nach Gibbs als die „Wärmefunktion bei konstantem Druck“ oder auch kurz als die „Wärmefunktion“. Demnach läßt sich (130a) schreiben:

$$(130c) \quad J_2 - J_1 = Q,$$

d. h. die Wärmetönung hängt bei den hier betrachteten Prozessen ebenfalls nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems ab, unabhängig von dem Führen äußerer Arbeit; nur daß dort (in Gl. (110)) links die innere Energie U , hier dagegen die Wärmefunktion J steht. Man beachte deshalb vielfach auch das Symbol $[X]$, (X) , $|X|$ nicht auf U , sondern direkt auf J . Diese Größe J spielt allerdings in der Technik eine sehr wichtige Rolle und wird dort — was nach (131) einigermaßen irreführend — auch als „Wärmehalt“ bezeichnet. Wir kommen in Kap. V noch eingehend darauf zurück.

Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie.

21. Allgemeine Charakterisierung der Bedeutung des zweiten Hauptsatzes.

Für ein abgeschlossenes System ist nach Aussage des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie die Energie U_1 im Endzustande eines Prozesses gleich derjenigen U_2 im Anfangszustande; hinsichtlich der Energie also unterscheiden sich die beiden Zustände nicht voneinander. Daraus liegt es begründet, daß der Energiesatz einer Natur nach keine Aussage darüber machen kann, ob in der Natur ein Prozeß in einer bestimmten Richtung oder in der gerade entgegengesetzten eintritt. Ein solches Beispiel mag das erläutern. Ein Stein von der Masse M , aus Höhe h entgegengeschoßen, besitzt eine potentielle Energie Mgh ; lassen wir den Stein zur Erde fallen, so nimmt die potentielle Energie ab, die kinetische zu, welche letztere ihren Höchstwert gleich Mgh im Augenblick des Aufschlages erreicht. In diesem Augenblick verschwindet die kinetische Energie, und es tritt daher im Stein und der nächsten Umgebung eine äquivalente Wärmemenge auf. Das Energieprinzip bleibt gewahrt, wie es sein muß. Aber nach diesem Prinzip ist offenbar auch der umgekehrte Vorgang möglich: Ein auf dem Boden ruhender Stein soll seiner Umgebung eine gewisse Wärmemenge entziehen und daher bis zu einer solchen Höhe steigen, daß die erlangte potentielle Energie gleich der abgenommenen Wärmemenge ist. Offenbar bleibt das Energieprinzip bei diesem Vorgang ebenso gut gewahrt wie bei dem direkten. Und doch beobachten wir diesen umgekehrten Prozeß nicht nur nicht in der Natur, sondern es erscheint uns — auf Grund der täglichen Erfahrung — gar nicht angeht, uns diesen Vorgang als möglich vorzustellen.¹⁾

Es muß also ein außerhalb des Energieprinzips liegender Grund dafür vorhanden sein, daß die Natur den einen Prozeß dem umgekehrten vorzieht, oder allgemeiner ausgedrückt: es muß, wenn zwei verschiedene Zustände eines Systems ins Auge gefaßt werden, ein Grund dafür vorhanden sein, wesswegen der eine Zustand nur als Anfangszustand, der andere nur als Endzustand möglich ist, nicht aber umgekehrt. Hier tritt nun eben — als gleichsam neues, vom ersten Hauptsatze unabhängiges Prinzip — der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie ein. Dieser beantwortet gerade

¹⁾ Man vgl. in diesem Sinne die Ausführungen in den Nummern 113 bis 118 des letzten Kapitels.

die eben aufgeworfene Frage, welcher von zwei gegebenen Zuständen als Endzustand in der Natur allein möglich ist, und damit gleichzeitig die weitere damit zusammenhängende Frage, in welcher Richtung von einem gegebenen Anfangszustand aus ein Prozeß vor sich gehen kann. Endlich lehrt er darüber — auch dies ist im wesentlichen offenbar dasselbe Problem —, wann von einem bestimmten Zustande aus kein Prozeß möglich ist, d. h. wann dieser gegebene Zustand ein Gleichgewichtszustand ist.

Man kann sich schon an dieser Stelle die Frage verlegen, wie die analytische Form eines dergleichen Satzes wohl aussehen wird. Wir wissen: der Satz soll uns ein Kriterium liefern, das zwischen End- und Anfangszustand zu unterscheiden gestattet. Also kann es nicht in der Angabe einer Eigenschaft des Vorganges bestehen, die beiden Zuständen in gleicher Weise zukommt — wie es z. B. mit der Energie der Fall wäre. Vielmehr werden wir eine Eigenschaft beider Zustände angeben müssen, die den Endzustand vom Anfangszustand zu unterscheiden gestattet. Dies kann etwa dadurch geschehen — und so ist es auch tatsächlich der Fall —, daß man eine Funktion S des augenblicklichen Zustandes aufstellt, die im Endzustande einen natürlichen Prozeß aus einem andern Wert hat als im Anfangszustande, z. B. im Endzustande stets größer ist als im Anfangszustande.

Daß die Kenntnis einer solchen Funktion des augenblicklichen Zustandes in der Tat das Verlangte liefert, ist klar. Denn wenn zwei Zustände (1) und (2) gegeben gegeben sind, so hat man nur die Werte der Funktion in beiden zu bestimmen, also $S(2)$ und $S(1)$ zu finden. Ware nun $S(2) > S(1)$, so wäre nur (2) als Endzustand möglich; das System würde vom Zustand (1) zum Zustand (2) ist aber $S(1) > S(2)$, so wäre kein Übergang von (2) nach (1) möglich, sondern nur von (1) als Anfangszustand nach (2) als Endzustand.

Ist ferner der Zustand (1) so beschaffen, daß jeder mit ihm verglichenen unendlich benachbarte Zustand einen kleineren Wert der Funktion S aufweist, als ihm selbst zukommt, so ist, da nur Prozesse möglich sind, denen ein Wachstum von S entspricht, gar keine Veränderung des Systems vom Punkte (1) aus möglich: es ist in diesem Zustande im Gleichgewicht.

Diese kurze vorläufige Auseinandersetzung mag genügen, um einen Begriff von der Bedeutung und der Leistungsfähigkeit des sogenannten zweiten Hauptsatzes zu geben.

Historisch sei bemerkt, daß der zweite Hauptsatz seine Entstehung gewissen Untersuchungen von Sadi Carnot verdankt, die in der Abhandlung „Réflexions sur la puissance motrice du feu“ vom Jahre 1824 enthalten sind und ursprünglich von der Frage nach dem Wirkungsgrade einer thermodynamischen Maschine ausgehen. Indessen ist ein Teil seiner Entwicklungen nicht haltbar, da Carnot von der Effektivität der Wärme ausgeht und also für jeden Kreisprozeß die Forderung stellen mußte:

$\sum Q = 0$, d.h., wie wir wissen, mit dem ersten Hauptsatz unverträglich ist. Es ist das Verdienst von Rudolf Clausius, im Jahre 1850 den richtigen Kern des Carnotischen Gedankenganges herausgestellt und mit der Auffassung, daß die Wärme eine Ringform ist, in Übersetzung gebracht zu haben. Von dem ruht auch der Name „revidierter Hauptsatz“ her.

12. Zweite eines Hilfsatzes.

Wir wollen, bevor wir zum Beweis des zweiten Hauptsatzes übergehen, einen Hilfsatz aufstellen, der sich von der Betrachtung eines geeigneten Carnotischen Kälteprozesses mit einem kleinen Gase ergibt. Die beiden Temperaturen, zwischen denen das Gas arbeiten soll, seien wie früher T_1 und T_2 , wobei etwa $T_1 > T_2$ sei. Wir bedienen uns zu diesem Zweck, ebenfalls wie früher, einer unendlich großer Reservoire, die diese Temperaturen besitzen und die beliebige endliche Wärmemengen abgeben können, ohne daß ihre Temperatur sich um einen endlichen Betrag ändert.

Dann besteht, wie wir in Nummer 17 ausführlich besprochen haben, der Gesamtzirkel des Carnotischen Prozesses darin, daß das Reservoir $R_1(T_1)$ eine (positive) Wärmemenge Q_1 , das Reservoir $R_2(T_2)$ eine (negative) Menge Q_2 abgibt und eine äußere Arbeit $A = -(Q_1 + Q_2)$ geleistet worden ist. Dabei gebrauchten die beiden Wärmemengen noch die Bezeichnung:

$$(1) \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Lassen wir den Prozeß etwa n -mal im direkten Sinne vor sich gehen, so sind die abgegebenen Wärmemengen nQ_1 bzw. nQ_2 , die geleistete Arbeit $nA = -n(Q_1 + Q_2)$. Wir können also, beliebig durch Variation der Zahl n , die von den Reservoiren abgegebenen Mengen verändern, allerdings unstetig, solange der Kälteprozeß selbst unverändert bleibt, da die Größen n bzw. nA nach ganzen Zahlen sein müssen. Indem wir aber außerdem uns noch die Möglichkeit offen lassen, bei festgehaltenen Temperaturen T_1 und T_2 die beiden adiabatischen Teilprozesse zu ändern (sofern wir, geometrisch gesprochen, die beiden Adiabaten in der p - v -Ebene zueinander rücken oder sich voneinander entfernen lassen), haben wir es in der Hand, die Größen nQ_1 und nQ_2 beliebig variieren zu lassen. Nehmen wir zur Abkürzung einen Moment:

$$w_1 = nQ_1,$$

$$w_2 = nQ_2,$$

so kann also w_1 einem beliebig vorgeschriebenen positiven Wert annehmen; w_2 ist dann durch die Relation

$$(2) \quad \frac{w_1}{T_1} + \frac{w_2}{T_2} = 0$$

bestimmt. Läßt man den Carnotschen Prozeß rückwärts ablauf vor sich gehen, so ergibt dieselbe Beschreibung, daß die Größe σ_1 jeden beliebigen negativen Wert annehmen kann, wobei wieder σ_2 durch (2) bestimmt ist.

Vir können dies auch folgendermaßen ausdrücken:

Vir können ein ideales Gas einem n -fachen, direkten oder umgekehrten Carnotschen Kreisprozeß zwischen gegebenen Temperaturen T_1 und T_2 darzui beschreiben lassen. Daß dabei σ_1 und σ_2 beliebige vorgeschriebene Werte haben können, die nur der Relation (2) zu gehorchen haben.

Es sind demgemäß σ_1 und σ_2 durch die ihnen zugelegte Beziehung (2) noch nicht vollkommen bestimmt, sondern es ist dazu notwendig fast möglich, noch eine willkürliche Beziehung hinzuzufügen.

Von dieser Freiheit werden wir im folgenden Gebrauch zu machen haben.

22. Das Perpetuum mobile zweiter Art.

Der zweite Hauptsatz, in dessen Beweis wir uns abspähen, ist ebenso wie der erste ein Erhaltungssatz. Dies kommt bei dem ersten Hauptsatz deutlich dadurch zum Ausdruck, daß man von der durch zuverlässige Erfahrung gesicherten Tatsache ausgeht, daß ein Perpetuum mobile unmöglich ist. Ganz analog stehen wir an die Spitze des Beweises des zweiten Hauptsatzes ebenfalls einen Erhaltungssatz. Ist dieser sowie die an ihn anschließende Deduktion richtig, so ist es auch der aus ihm folgende zweite Hauptsatz; und letzterer durch experimentelle Erfahrung widerlegt, so muß also jene ebenfalls falsch sein.

Solcher Satz sind von verschiedenen Physikern mehrere aufgestellt worden, die natürlich nicht unabhängig voneinander sein können.

Können wir an unser Beispiel in Nummer 21 an, wo wir folgenden Prozeß betrachtet hatten: Ein Körper von der Masse M sollte seiner Umgebung ein bestimmtes Quantum Wärme entziehen und entsprechend in die Höhe steigen. Obwohl dies nach dem Energieprinzip durchaus möglich wäre, beobachten wir einen solchen Vorgang nie. Vermuten wir also die Chancereifechte an diesem Prozesse heranzutreten, so legt es im folgenden: Bei dem gedachten Versuch haben wir einen Vorgang vor uns, dessen Gesamteffekt (d. h. alle in der Natur durch ihn hervorgerufenen Änderungen mitgerechnet) darin besteht, daß ein Wärmereservoir (in unserem Beispiel die Erde oder auch der Körper selbst) Wärme abgegeben hat und eine dementsprechende Arbeit geleistet worden ist (in unserem Beispiel durch Hebung des Körpers auf eine bestimmte Höhe).

William Thomson hat diesen Sachverhalt in folgender Weise verallgemeinert:

„Es gibt in der Natur keinen Vorgang, dessen Gesamteffekt die Abkühlung eines Wärmereservoirs und die äquivalente Hebung einer Last ist.“

Eines ganz ähnlichen Satz lautet nach Planck bei seinem Beweis des zweiten Hauptsatzes. Der Kaus hatler wollte wir einen solchen (für unmöglich erklärten) Prozeß einen Thomson-Planckschen nennen.

Eine etwas andere Formulierung hat (von Thomson) Rudolf Clausius gegeben: sein Grundsatz lautet:

„Wärme kann nie von selbst von niedriger zu höherer Temperatur übergehen.“

Dieser Satz klingt zunächst sehr viel einleuchtender, als der Thomson-Plancksche. Das liegt wesentlich daran, daß man unmittelbar an die Wärmerichtung denkt, bei der ja in der Tat die Wärme immer von höherer zu niedriger Temperatur übergeht, d. h. im Sinne des Ausgleiches. Wenn jedoch weiter nichts mit dem Clausius'schen Satz gesagt sein sollte, als daß bei seiner Verletzung die Wärme nicht entgegen dem Sinne des Ausgleiches übergehen könnte, so wäre er trivial und überflüssig; trivial, weil das geschilderte Verhalten der Wärme bei keiner Leistung selbstverständlich ist und schon durch die Definition der Temperatur folgt, überflüssig, weil aus einem solchen Satze keine neuen physikalischen Ergebnisse gefolgert werden konnten. Der Clausius'sche Satz besagt aber in Wirklichkeit noch viel mehr. Es soll nämlich danach in der ganzen Natur keinen Prozeß geben, mit welchem Hilfe mittels er auch immer ausgeführt werden möge, das einem kälteren Wärmereservoir eine positive Warmemenge entzieht und einem heißeren diese nämliche Warmemenge zuführt: „von selbst“, d. h. ohne daß gleichzeitig irgendwelche andere Änderungen in der Natur vor sich blieben. Wenn hier ein unmöglich hingestellter Prozeß wollen wir einen Clausius'schen nennen.

Daß eine positive Warmemenge $Q_1 = -Q_1'$ einem kälteren Reservoir entzogen und eine solche $Q_1' = -Q_1$ einem wärmeren zugeführt wird, wird ja schon durch den indirekten Carnot'schen Prozeß geleistet. Aber dabei wird zuerst an das heißere temperierte Reservoir eine größere Warmemenge abgegeben als dem kälteren entnommen wurde, und erstens ist das dieser Differenz $Q_1' - Q_1 = -Q_1 + Q_2 = A$ äquivalente Arbeit von außen geleistet worden. Beim umgekehrten Carnot'schen Prozeß gehen also außer dem, was der Clausius'sche Prozeß verlangt, noch folgende Änderungen in der Natur vor sich: Es ist eine positive Arbeit geleistet worden und ein Wärmereservoir hat eine äquivalente Warmemenge aufgenommen. Um dies leblosen Veränderungen aber so richtigfügig zu machen, daß wieder nichts in der Natur vor sich bliebe, bedürfte es gerade wieder einer Vorrichtung, die nicht weiter bewirkt, als die Abkühlung eines Wärmereservoirs und die (äquivalente) Hebung einer Last, d. h. die Erreichungswegung der ge-

helfenden Arbeit. Diese letztere Vorrichtung wurde aber dann einen Thomsonischen Prozeß ausführen, was wir oben für unmöglich erklärt haben.

Man schenke aus dieser Darlegung ersichtlich den wirklichen Sinn des Clausius'schen Satzes, anderseits auch den Zusammenhang desselben mit dem Thomson-Planckschen: Der Thomson'sche Satz ergibt sich offenbar durch eine Kombination eines Clausius'schen Prozesses mit einem geeigneten Carnot'schen. Derselben Darlegung wollen wir im folgenden auch noch analytisch verfahren.

Um uns dabei kurz ausdrücken zu können, wollen wir uns einer Symbolik bedienen, die von Carl Neumann an der gleichfalls hier geschaffen wurde ist. Wenn ein Wärmereservoir R_1 (T_1), d. h. ein solches unendlich großes Reservoir, das denselben die Temperatur T_1 besitzt, eine Wärmemenge Q_1 abgibt, so werde dies angedeutet durch die Zeichen:

$$R_1 (T_1)^{Q_1} \quad \text{oder kurz} \quad R_1^{Q_1}.$$

Wird die von außen geleistete Arbeit A ausgedr., so muß derselbe von irgend einem mechanischen System geleistet werden, das wir \sum setzen wollen; demgemäß bedeutet

$$\sum^A$$

im folgenden, daß ein gegebenes System die Arbeit A geleistet hat.

In dieser Symbolik können wir nun das Ergebnis des (direkten oder indirekten) Carnot'schen Kreisprozesses folgendermaßen schreiben:

$$(I) \text{ Carnot'scher Prozeß: } R_1 (T_1)^{Q_1} R_2 (T_2)^{Q_2} \sum^{Q_1 - Q_2},$$

wobei gleichzeitig noch (I') gilt:

$$(I') \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Das ideale Gas, mit dem der Prozeß ausgeführt wird, braucht im Endresultat natürlich nicht mehr erwärmt zu werden, da es wieder im Anfangszustand ist, also keine Meßbaren Änderungen erfährt.

In genau derselben Weise läßt sich der Thomson-Plancksche Prozeß formulieren:

$$(II) \text{ Thomson-Planckscher Prozeß: } R (T)^{Q} \sum^{Q^{-1}}; \quad Q > 0,$$

und schließlich der Clausius'sche, wenn R_1 und R_2 ein kälteres und ein heißeres Reservoir bedeuten:

$$(III) \text{ Clausius'scher Prozeß: } R_1^{Q_1} R_2^{Q_2}; \quad Q > 0.$$

Die durch (I) und (II) definierten Vorgänge sind oben für unmöglich erklärt worden.

Wir wollen jetzt direkt durch Rechnung zeigen, daß die Umgekehrumkehrung des Clausius'schen Prozesses die des Thomson'schen nach sich zieht und umgekehrt, so daß beide in Hinsicht auf ihre Leistung beim Beweis des zweiten Hauptsatzes als völlig gleichwertig zu betrachten sind.

In diesem Beweise benutzen wir die beiden Reservoire $R_1(T_1)$ und $R_2(T_2)$, wo $T_1 > T_2$ ist, die in Gl. (8) des Clausius'schen Prozesses benützt werden, wo unter Hinzunützung eines geeigneten mechanischen Systems Σ mit einem beliebigen idealen Gas noch einen Carnot'schen Prozeß auszuführen, wobei dem wärmeren Reservoir R_1 die Wärmemenge w_1 , dem kälteren R_2 die Wärmemenge w_2 entzogen und von Σ die Arbeit $- (w_1 + w_2)$ geleistet werden möge; dabei sind w_1 und w_2 an die Relation (8) gebunden, und wir haben noch die Freiheit, eine beliebige Gleichung zur Bestimmung von w_1 und w_2 hinzuzufügen. Wir haben so: erstens einen Clausius'schen Prozeß nach (8):

$$R_1^{n-1} R_2^{n+1} \Sigma^{n^2}, \quad Q > 0;$$

zweitens einen Carnot'schen Kreisprozeß nach (8):

$$R_1^{n^2} R_2^{n^2} \Sigma^{n^2-1n+n^2}, \quad \frac{w_1}{T_1} + \frac{w_2}{T_2} = 0.$$

Der Gesamtprozeß beider Prozesse kann durch die Formel dargestellt werden:

$$(7) \text{ Clausius + Carnot: } R_1(T_1)^{n^2-1+n} R_2(T_2)^{n^2+1+n} \Sigma^{n^2-1n+n^2},$$

und nun können wir nach die folgende Gleichung für w_1 verschreiben:

$$(8) \quad -Q + w_1 = 0,$$

wodurch (7) übergeht in:

$$(9) \quad R_1(T_1)^{n^2} R_2(T_2)^{n^2+1+n} \Sigma^{n^2-1n+n^2}.$$

Wenn wir jetzt w_1 und w_2 aus (8) und (9) ausrechnen:

$$(10) \quad \left| \begin{array}{l} w_1 = Q; \quad w_2 = -\frac{RT_2}{T_1} Q, \\ w_1 + w_2 = Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right), \end{array} \right.$$

so folgt für das Gesamtgebilde Clausius + Carnot:

$$(11) \quad R_1(T_1)^{n^2(1-\frac{T_2}{T_1})} \Sigma^{n^2-1(1-\frac{T_2}{T_1})}.$$

Dabei ist $Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) > 0$, weil Q als positiv und $T_1 < T_2$ vorausgesetzt worden ist. Dann aber ist nach Gl. (9) der durch (11) definierte Vorgang ein Thomson-Planckscher Prozeß. Es ergibt sich also das Resultat: Ist der Clausius'sche Prozeß möglich (oder unmöglich), so ist es auch der Thomson-Plancksche. In genau derselben Weise,

läßt sich umgekehrt zeigen: Ist der Thomson-Maschke'sche Prozeß möglich (oder unmöglich), so ist es auch der Clausius'sche. Welches der beiden Satze wir also zum Beweis des zweiten Hauptsatzes verwenden wollen, ist gleichgültig.

Ein Thomson'scher Prozeß ist offensichtlich, wie wir dies auch im vorhergehenden mehrfach betont haben, mit dem Energieprinzip völlig im Einklang; er stellt keineswegs ein Perpetuum mobile dar. Dennoch würde die Möglichkeit von einer Maschine, die einen Thomson'schen Prozeß ausführen könnte, denselben Vorteil haben, wie von einem Perpetuum mobile. Denn mit einer solchen Maschine könnte man z. B. den Meer oder der Erde oder der Atmosphäre die ihnen korrespondierende isotherme Wärmemenge entziehen und in Arbeit verwandeln, d. h. korrelative Arbeit gewinnen. Deshalb hat Herwald den Thomson'schen Prozeß methodisch ein „Perpetuum mobile zweiter Art“ genannt: das eigentliche Perpetuum mobile wird dann nur indirekt Deutlichkeit durch den Zusatz „zweiter Art“ davon unterschieden. Dementselben wollen wir an die Spitze unseres Beweises des Satzes stellen: „Ein Perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich“.⁷⁾

34. Die Clausius'sche Vorlesung: der zweite Hauptsatz.

Wir wollen jetzt mit einer beliebigen Substanz, deren Zustand von einer endlichen, aber beliebigen Zahl allgemeiner Koordinaten abhängt, mit Hilfe von n Reservoiren R_1, R_2, \dots, R_n , der Temperaturen T_1, T_2, \dots, T_n , haben zeigen, daß einen mechanischen Zyklus \sum einen Kreisprozeß vollziehen. Derselbe soll kinematisch als ein quasistatischer Vorgang gestaltet werden, der wieder rückwärtig gemacht werden könnte, so daß der Fall wieder je unter anderen der Temperaturen T_1 bis T_n der Reservoire gleichzeitig die jeweiligen Körperzustände von den aus mit unendlich kleinen Teilchen vollziehen ganz beliebiger Art sein, also z. B. beliebig schnell vollziehen könnte.

Folgende können wir sein Schema so schreiben:

$$(11) \quad R_1^{a_1} R_2^{a_2} R_3^{a_3} \dots R_n^{a_n} \sum R_1^{b_1} R_2^{b_2} \dots R_n^{b_n} \sum^{a_1 + b_1, a_2 + b_2, \dots, a_n + b_n}.$$

Es handelt sich jetzt um die Frage, ob zwischen den Wärmemengen Q_i irgendwelche Relationen bestehen. (Nach der Großtheorie der Wärme ist dies notwendig der Fall, und zwar ist offenbar $\sum Q_i = 0$.) Um aus diese vermutete Relation zu finden, bedienen wir uns nach dem Vorgange G. Kirchhoffs einer Anzahl quasistatischer Carnot'scher Kreisprozesse, die wir (ganz ähnlich wie in der vorigen Nummer) mit unserem allgemeinen Kreisprozeß (11) kombinieren. Es ist wichtig, sich klarzumachen, daß die Benutzung quasistatischer Kreisprozesse keinerlei Einschränkung des Prozesses (11) bedeutet. Dieser

⁷⁾ Über die Stellung der kinetischen Theorie zu diesem Satze vgl. man die Kap. IX und X, insbesondere Nr. 114.

ist wiederum ganz beliebiger Art, wie schon betont, und die Verwendung von quantitativen Hilfsprozessen ist lediglich ein theoretischer Kunstgriff, mittels dessen gewisse bei dem betrachteten Kreisprozesse (12) stattfindende Relationen gefunden werden sollen (und können).

Wir beschreiben nun $(n - 1)$ Carnotsche Kreisprozesse mit unserem Prozess (12), indem wir der Reihe nach die Reservoire P_1 und P_2 , R_1 und R_2 , schließlich R_{n-1} und P_n als die beiden Reservoire benutzen, die zur Führung eines Carnot-Prozesses benötigt werden; als mechanisches System Σ dient stets das beim Prozess (12) verwendete. Das Schema der $(n - 1)$ Carnotschen Kreisprozesse lautet also:

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{ll} C_1: R_1^{+q_1^{(1)}} & R_1^{+q_1^{(1)}} & \Sigma^{+(-q_1^{(1)} + q_1^{(1)})} \\ C_2: & R_1^{+q_1^{(2)}} & R_1^{+q_1^{(2)}} & \Sigma^{+(-q_1^{(2)} + q_1^{(2)})} \\ C_3: & & R_1^{+q_1^{(3)}} & R_1^{+q_1^{(3)}} & \Sigma^{+(-q_1^{(3)} + q_1^{(3)})} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{n-1}: & & & R_{n-1}^{+q_{n-1}^{(n-1)}} & R_{n-1}^{+q_{n-1}^{(n-1)}} & \Sigma^{+(-q_{n-1}^{(n-1)} + q_{n-1}^{(n-1)})} \end{array} \right.$$

Die Kombination des allgemeinen Kreisprozesses (12) mit diesen in (13) beschriebenen Carnotschen liefert dann folgendes Gesamtschema:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_1^{+q_1^{(1)} + q_1^{(2)} + q_1^{(3)} + \dots + q_1^{(n-1)}} & R_1^{+q_1^{(1)} + q_1^{(2)} + q_1^{(3)} + \dots + q_1^{(n-1)}} & R_1^{+q_1^{(1)} + q_1^{(2)} + q_1^{(3)} + \dots + q_1^{(n-1)}} & \dots \\ \dots & \dots & R_{n-1}^{+q_{n-1}^{(n-1)}} & R_{n-1}^{+q_{n-1}^{(n-1)}} & \Sigma^{+(-q_{n-1}^{(n-1)} + q_{n-1}^{(n-1)})} \\ \Sigma^{+(-q_1^{(1)} + q_1^{(1)}) + (-q_1^{(2)} + q_1^{(2)}) + \dots + (-q_{n-1}^{(n-1)} + q_{n-1}^{(n-1)})} \end{array} \right.$$

Dabei sind, nach unserem Hilfssatz von Nummer 14, die $q_i^{(j)}$ ganz beliebige Größen, die nur das folgende Gleichungen genügen:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{q_1^{(1)}}{T_1} + \frac{q_1^{(2)}}{T_1} = 0 \\ \frac{q_1^{(2)}}{T_1} + \frac{q_1^{(3)}}{T_1} = 0 \\ \dots \dots \dots \\ \frac{q_{n-1}^{(n-1)}}{T_{n-1}} + \frac{q_{n-1}^{(n)}}{T_n} = 0. \end{array} \right.$$

Wir können nun, was schon mehrfach hervorgehoben und auch schon in Nr. 58 benutzt ist, zur vollkommenen Bestimmung der $q_i^{(j)}$ noch $(n - 1)$ Relationen hinzufügen, und wir wählen diese so, daß die insgesamt von den $(n - 1)$ ersten Reservoiren gemäß (14) geleisteten Wärmearbeiten verschwinden. D. h. wir schreiben vor:

$$(16) \quad \begin{cases} Q_1 + x_1^{(2)} = 0 \\ Q_2 + x_2^{(2)} + x_1^{(3)} = 0 \\ Q_3 + x_3^{(2)} + x_2^{(3)} = 0 \\ \vdots \\ Q_{n-1} + x_{n-1}^{(2)} + x_{n-2}^{(3)} = 0 \end{cases}$$

Ordnung man verbindet die Summen, welche die von dem System Σ im Ganzen nach (14) geleistete Arbeit darstellen, einerseits mit der zugehörigen (14), so folgt statt (14) mit vernünftiger Verwendung von (15) das obige Schema.)

09 $\frac{d}{dx} \left(x^2 + 2x - 3 \right) = 2x + 2$

als Gesamtreflex des allgemeinen Kreisprozesses (1b) und des $G=1$ quasistatischen Carnot'schen Hilfsprozesses gemäß (3a).

Die Gleichung (7) zeigt aber nun durch Vergleich mit (6), daß die obige Kombination einer Thomschen Potenz, d. h. von Perpetuum mobile zweiter Art darstellen würde, wenn $U_2 = x_2^{1/(1-\alpha)}$ wäre. Also finden wir, da wir ein solches Perpetuum nicht haben, die folgende Ungleichung:

$$0_{-} + 2^{p-4} \leq 0$$

Es kommt nun nur noch darauf an, $a_0^{(n-2)}$ einzusetzen. (15) und (16) drückt die Größen U und T ausstrahlung. Man findet der Reihe nach:

$$\begin{array}{ll}
 w_1^{(1)} = -T_1 \frac{\partial}{\partial x_1}; & w_1^{(2)} = -T_1 \frac{\partial}{\partial x_1}; \\
 w_2^{(1)} = -T_1 \left(\frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_1} \right); & w_2^{(2)} = -T_1 \left(\frac{\partial}{\partial x_2} - \frac{\partial}{\partial x_1} \right); \\
 w_3^{(1)} = -T_1 \left(\frac{\partial}{\partial x_3} + \frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_1} \right); & w_3^{(2)} = -T_1 \left(\frac{\partial}{\partial x_3} + \frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_1} \right); \\
 \vdots & \vdots \\
 w_{n-1}^{(1)} = -T_{n-1} \left(\frac{\partial}{\partial x_{n-1}} + \frac{\partial}{\partial x_{n-2}} + \dots + \frac{\partial}{\partial x_1} \right); & w_{n-1}^{(2)} = -T_{n-1} \left(\frac{\partial}{\partial x_{n-1}} + \frac{\partial}{\partial x_{n-2}} + \dots + \frac{\partial}{\partial x_1} \right); \\
 w_n^{(1)} = -T_n \left(\frac{\partial}{\partial x_n} + \frac{\partial}{\partial x_{n-1}} + \dots + \frac{\partial}{\partial x_1} \right); & w_n^{(2)} = -T_n \left(\frac{\partial}{\partial x_n} + \frac{\partial}{\partial x_{n-1}} + \dots + \frac{\partial}{\partial x_1} \right);
 \end{array}$$

Stach dem letzten Glied $\frac{1}{2}$ folgt dann eine 1:

$$Q_n + T_n \left(\frac{Q}{T} + \frac{Q}{T} + \dots + \frac{Q}{T} \right) \leq Q_n$$

oder nach Division mit der jeweiligen Größe T_{max}

$$(20) \quad \frac{a_1}{r_1} + \frac{a_2}{r_2} + \frac{a_3}{r_3} + \dots + \frac{a_n}{r_n} = \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{r_i} \approx 0.$$

Diese Ungleichung — wir wollen sie die *Glaukensche* nennen — stellt die gesuchte Relation zwischen den Wärmemengen Q und den Entropieänderungen T dar.

Sie gilt für jeden beliebigen Kreisprozeß, selbst in dem Falle, daß die Zahl n der Reservoire im Unendlichen wächst; dabei gehen die Wärmemengen Q_i über in die Differenziale dQ , die Summe wird zu einem Integral, und es wird nach (80):

$$(81) \quad \int \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

das Integral erstreckt über sämtliche Reservoire.

Es ist dann festzustellen, daß die Temperaturen T_i in (81) bzw. T in (82) im allgemeinen nicht die Temperaturen des arbeitenden Körpers sind, sondern die der Reservoire. Im allgemeinen Falle besteht zwischen beiden Arten von Temperaturen keinerlei Zusammenhang, weil der Kreisprozeß (12) ja ganz beliebig ist und keineswegs als quantitativ vorausgesetzt wurde. Auch die Größen Q_i bzw. dQ hängen nicht mit den Reservoiren zusammen: es sind die von ihnen abgegebenen Wärmemengen. Bei einem ganz beliebigen Kreisprozesse beziehen sich also alle Größen der Gleichungen (80) bzw. (82) ausschließlich auf die Reservoire, nicht auf die Substanz, die den Prozeß ausführt.

Nur wenn der Zyklus (12) quantitativ ist, können die Temperaturen T_i in (80) bzw. T in (82) mit denen der arbeitenden Substanz jeweils übereinstimmen, und wir können sie ab dann als die Temperaturen des arbeitenden Körpers bezeichnen, bei denen dieser die Wärmemengen Q_i bzw. dQ abgibt. Bezeichnet man jetzt auch die Q_i bzw. dQ als die von der arbeitenden Substanz aufgenommene Wärmemengen, so kann man im Falle eines quantitativen Prozesses sämtliche Größen in den Gleichungen (80) und (81) auf die arbeitende Substanz beziehen, und von den Reservoiren ist nicht mehr die Rede. Darauf beruht die große Bedeutung, die quantitative Kreisprozesse in der Theorie des zweiten Hauptsatzes haben, und die Fruchtbarkeit desselben für solche Prozesse.

Nun läßt sich aber ein quantitativer Kreisprozeß stets in umgekehrten Sinne durchführen, wobei sich nur die Vorzeichen der Wärmemengen und der Arbeit umändern. Lassen wir jetzt das als quantitativ betrachteten System (12) umgekehrt gehen, so führt genau dieselbe Argumentation zu der folgenden Relation für die Wärmemengen Q_i bzw. dQ :

$$(82) \quad - \int \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{oder} \quad \int \frac{dQ}{T} \geq 0.$$

Da gleichzeitig (81) und (82) gelten müssen, so kann für quantitative Prozesse nur das Gleichheitszeichen gelten. Wir haben also den Satz:

„Für einen im übrigen beliebigen quantitativen Kreisprozeß gilt die Relation:

$$(83) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

wa das Integral über den ganzen Proceß zu verstehen ist¹²⁾. Der größten Deutlichkeit halber haben wir an dQ den Index „stat“ angelegt.

Denken wir uns nun den Kreisproceß von einem Zustande (1) über einen Zustand A nach einem Zustande (2) und von da über einen Zustand B wieder nach (1) zurückgeführt, so können wir (24) ausdrücklicher schreiben:

$$(A) \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ_{\text{stat}}}{T} + (B) \int_{(2)}^{(1)} \frac{dQ_{\text{stat}}}{T} = 0,$$

oder, wenn wir die Grenzen im zweiten Integrale vertauschen:

$$(34) \quad (A) \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ_{\text{stat}}}{T} = (B) \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ_{\text{stat}}}{T},$$

d. h. das von (1) nach (2) auf den beiden Wegen verstrichene Integral bei den nämlichen Werten, ist also unabhängig vom Wege und nur abhängig vom Zustande der arbeitenden Substanz in (1) und (2). Wir können also, wenn N eine Funktion des augenblicklichen Zustandes bedeutet, (34) schreiben:

$$(35) \quad N_2 - N_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ_{\text{stat}}}{T},$$

oder auch

$$(36) \quad dN = \frac{dQ_{\text{stat}}}{T}.$$

Beide Gleichungen sagen uns:

„Es existiert eine Funktion N des augenblicklichen Zustandes, d. h. eine solche, die nur von den Zustandsvariablen des Systems abhängt, deren totales Differential gleich der bei einer quasistatischen Änderung des Systems aufgenommenen unendlich kleinen Wärmemenge dQ_{stat} , dividirt durch die Aufnahmetemperatur T ist.“

Oder anders formulirt:

„Während nach dem ersten Hauptsatz die quasistatisch aufgenommene Wärmemenge dQ_{stat} im allgemeinen kein totales Differential ist — erst die Summe von dQ und dA ist ein solches —, ist $\frac{dQ_{\text{stat}}}{T}$ das totale Differential einer reinen Zustandefunktion.“

Die Gleichungen (35) und (36) sprechen den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre aus.

Die Funktion S nennen wir nach Clausius die „Entropiefunktion“ und ihren Wert für einen gegebenen Körper in einem bestimmten Zustande die „Entropie“ dieses Körpers in dem gewählten Zustande.

Clausius hat den Ausdruck $\left(\frac{d'Q_{\text{ges}}}{T}\right)$ als „reduzierte Wärmemenge“ bezeichnet; dazu kann man den zweiten Hauptsatz auch dahin ausprechen, „daß die Summe der reduzierten Wärmemengen bei einem quasistatischen Kreisprozeß gleich Null ist“, — statt, wie es nach der Stofftheorie der Fall sein sollte, die Summe der Wärmemengen selbst.

28. Die Berechnung der Entropie; Anwendung auf den Gay-Lussacschen Versuch und die Diffusion zweier Gase.

Es ist nach (25) und (26) klar, daß die Entropie einer bestimmten Substanz in einem bestimmten Zustande nur bis auf eine Konstante definiert ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt, man hat es immer nur mit Entropiedifferenzen zweier Zustände, nie mit dem absoluten Wert derselben in einem Zustande zu tun — genau so, wie es bei der Energiefunktion auch der Fall ist. Man kann daher so verfahren, daß man für einen beliebig gewählten Zustand eines Körpers die Entropie gleich einer Konstanten setzt und nur die Differenzen aller anderen Zustände relativ zu diesem „Normalzustande“ angibt.

Um die Entropie eines beliebigen Zustandes zu berechnen, muß man gemäß der Definition (25) oder (26) die Substanz auf einem quasistatischen Wege — auf welchem sie gleichgültig — vom Normalzustand in denjenigen überführen, für den die Berechnung geschehen soll. Es ist durchaus wesentlich und notwendig, daß diese Überführung quasistatisch geschieht. Denn es gilt bekanntlich die Gleichung:

$$dS = \frac{d'Q}{T},$$

wo $d'Q$ das etwa auf dem wirklichen Wege, der ja im allgemeinen nicht quasistatisch ist, aufgenommene Wärmemenge bedeutet. Z. B. kann es ja in Wirklichkeit sehr gut vorkommen, daß eine Substanz, die sich im Normalzustande befindet, ohne jede Wärmezufuhr in einen andern Zustand übergeht, und man müßte dann, wenn die letzte Gleichung allgemein richtig wäre, schließen, daß gar keine Entropieänderung aufgetreten wäre. Das ist z. B. der Fall bei dem in Nr. 25 besprochenen Gay-Lussacschen Versuch, bei dem sich ein Gas ohne Leistung äußere Arbeit und ohne Wärmezufuhr auf ein größeres Volumen ausdehnt. Übertrifft in Wirklichkeit eine Entropieänderung auf, und man kann sie berechnen, wenn man das Gas aus seinem Anfangszustande quasistatisch in seinen Endzustand überführt, was wir nachher aufzuheben wissen. Dabei wird nun in der Tat Wärme $d'Q_{\text{ges}}$ zugeführt, und diese ist nach (26)

der Bedingung zugeordnet zu legen, nicht aber die beim wirklichen Wege zugeführte, die ja hier gleich Null ist.

Ein ganz analoges Beispiel ist die Diffusion zweier idealen Gase. Auch sie geht in der Natur ohne alle tatsächliche Wärmezufuhr vor sich, also ist $dQ = 0$ für alle Stadien des Diffusionsprozesses. Aber zur Berechnung der Entropieänderung vor und nach der Diffusion darf nicht dieses (verschwindende) dQ benutzt werden, wozu ja wieder führen würde, daß die Diffusion ohne Entropieänderung vor sich geht, wofür man nach wieder den Vorgang der Diffusion statistisch beherrscht und damit die Zuführung von Null verschiedener Wärmezufuhren dQ_{ext} notwendig.

Man erkennt aus dieser Darlegung, daß die Bedingung $P = \text{const.}$ identisch mit der eines adiabatischen quasistatischen Vorganges ist. Deshalb nennt man die selbsttätigen Prozesse auch vielfach „isentrope“. Ferner ist es klar, daß die oben [Kap. II, Gl. (36) und (37) auf pag. 128 ff.] von uns für ein ideales Gas gebundene Bedingung der Adiabatic mit der Konstanz der gleich zu berechnenden Entropie eines idealen Gases identisch sein muß.

Wir können nun nach dem ersten Hauptsatz einen bestimmten Wert für dQ_{ext} angeben. Es ist ja nach demselben:

$$(35) \quad dQ_{\text{ext}} = dU + p dV,$$

während für eine nicht quasistatisch zugeführte Wärmezufuhr gilt:

$$dQ = dU = dA.$$

In Gl. (27) ist p der dem äußeren gleiche innere Druck der betrachteten Substanz. Wir können also (35) und (37) verknüpfen und stellen damit folgende, allgemein gebrauch- und der hochsteigenen Tischnoten völlig äquivalente Formelierung:

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} dS = \frac{dU + p dV}{T}, \\ S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T}. \end{array} \right.$$

In den Gleichungen (36) ist natürlich vorausgesetzt, daß die Arbeit lediglich in der des äußeren Druckes besteht; es ist keineswegs nötig, sie zu verallgemeinern für den Fall, daß der Zustand des Körpers außer von T noch von n Koordinaten x_1, \dots, x_n abhängig ist. In diesem Falle ist ja stets, wie in Kap. 20 und 21 besprochen:

$$dA = - \sum_{i=1}^n X_i dx_i,$$

wo die Größen X_i die (verallgemeinerten) Kraftkomponenten sind. Dieser Ansatz unterscheidet sich, wie schon früher erwähnt, von dem in der Mechanik üblichen lediglich durch das Vorzeichen, das wir so gewählt

haben, um mit der speziellen Gleichung $dA = -p dV$ in Einklang zu bringen. Deshalb sind unter dem K_n die Kräfte zu verstehen, die die Koordinaten x_n zu verkleinern (denn wie in der Mechanik zu vergrößern) bestrebt sind.

Als allgemeine Definition von dS betr. $K_n = N_k$ erhält man also jetzt:

$$(28a) \quad \left\{ \begin{array}{l} dU + \sum_{k=1}^n X_k dx_k \\ dS = - \frac{\quad}{T} \quad , \\ S_2 - S_1 = \int \frac{dU + \sum_{k=1}^n X_k dx_k}{T} . \end{array} \right.$$

Wir beschäftigen uns zwar im allgemeinen mit dem einfachen Falle, der durch Gl. (28) charakterisiert ist, beschränken aber ausdrücklich nur für alle mal, daß die Verallgemeinerung im folgenden stets möglich ist.

Wir können also dS berechnen, wenn wir p (bzw. X_k) und U als Funktion der Zustandsvariablen kennen, d. h. wenn Zustandsgleichung und Energiegleichung gegeben sind.

Dies ist zunächst nur für ein ideales Gas der Fall, und für ein solches wollen wir die Berechnung der Entropie jetzt vornehmen. Wir haben bekanntlich:

$$p = \frac{R}{v} \cdot \frac{T}{v}, \quad U = M c_v T + \text{Const.},$$

wobei M die Masse, m das Molekulargewicht, T die absolute Temperatur, $v = \frac{V}{\nu}$ das spezifische Volumen des Gases bedeuten. Dann finden wir nach der ersten Gl. (28):

$$dS = \frac{M c_v dT + \frac{RMT}{v^2} dV}{T},$$

was integriert ergibt:

$$S = M \left\{ c_v \log T + \frac{R}{v} \log v \right\} + \text{Const.}$$

Setzen wir noch $T = M v$, so können wir auch aus $\log v = \log v + \log M$ den konstanten Wert $\log M$ abspalten und mit der anderen Konstanten vereinigen, so daß schließlich für die Entropie eines idealen Gases in drei Variablen T und v folgt:

$$(29) \quad S = M \left\{ c_v \log T + \frac{R}{v} \log v \right\} + \text{Const.}$$

Setzt man $S = \text{Const.}$, so ist dies in der Tat, abgesehen von irrelevanten Konstanten, die Bedingung der Adiabate für ein ideales Gas, wie wir sie in Gl. (21) des II. Kap. auf pag. 109 gefunden haben.

Man sieht hier sofort deutlich, daß $S(p, T)$ eine reine Zustandsfunktion ist, wie es nach der allgemeinen Theorie der Fall sein muß. Man sieht zugleich, was man allgemein allgemein auch aus (28) entnehmen kann,

daß die Entropie proportional der Masse M ist, d. h. als Produkt der Entropie der Masseneinheit und der Masse dargestellt werden kann. Den Wert

$$(90) \quad \frac{S}{M} = s,$$

d. h. eben die Entropie der Masseneinheit, nennen wir die „spezifische Entropie“. Allgemein können wir also sagen, daß die Gesamtentropie eines gleichtemperierten Körpers sich durch Addition der Entropien der Masseneinheiten ergibt, die er enthält; ebenso ist die Gesamtentropie eines Körpersystems gleich der Summe der Entropien der einzelnen Körper des Systems. Die Entropie ist mit andern Worten, ebenso wie die Energie, eine additive Eigenschaft. Diese Behauptung gilt allerdings nicht ohne Einschränkung. Es gibt Fälle — wir kommen bei den Interferenzerscheinungen in der Optik darauf zurück —, wo die Entropie des Systems nicht gleich der Summe der Einzelentropien ist. Worum das liegt, wird dann erörtert werden; die Mittel dazu kann erst die kinetische Theorie der Materie liefern, die den Entropiegehalt mit der Wahrscheinlichkeit einer Zustände zu beschreiben bringt¹⁾. Hier, wo diese kurzen Andeutungen genügen müssen, wollen wir nur sagen, daß wir es nur mit Fällen zu tun haben, in denen die Additivität der Entropie gilt.

Wir wollen jetzt nach (89) die Entropieänderung berechnen, die eintritt, wenn ein Gas von der Masse M , der Anfangstemperatur T_1 , dem Anfangsvolumen $V_1 = M v_1$, das das Gas einnimmt, auf ein Endeckungs- und das Volumen $V_2 = M v_2$ ausdehnt. Dabei bleibt, wie wir mit einem idealen Gas zu tun haben, die Temperatur konstant. Der Anfangszustand ist also durch die Werte (T_1, v_1) , der Endzustand durch (T_2, v_2) der unabhängigen Variablen bestimmt. Im Anfangszustand ist nach (90) die Entropie S_1 :

$$(91) \quad S_1 = M \left[s_1 \log T + \frac{R}{m} \log v_1 \right] + \text{Const.}$$

Im Endzustand ist entsprechend:

$$(92) \quad S_2 = M \left[s_2 \log T + \frac{R}{m} \log v_2 \right] + \text{Const.},$$

also die Entropieänderung beim Gay-Lussac-Prozess:

$$(93) \quad S_2 - S_1 = \frac{RM}{m} \log \frac{v_2}{v_1} = N R \log \frac{v_2}{v_1},$$

wobei $\frac{M}{m} = n$ die Anzahl der Gasmoleküle ist, die in der Masse M enthalten sind. Da $v_2 > v_1$ ist, so tritt durch den Gay-Lussac-Prozess eine Entropiezunahme ein.

Hier haben wir uns aus der fertigen Formel (89) für die Entropie bedienen können, die durch spezielle Anwendung von (88) auf ideale Gase

¹⁾ Vgl. hierzu die Betrachtungen in No. 98.

gewissen wurde und implizite einen quantitativen Prozeß voraussetzt. Wir werden dadurch der Notwendigkeit überhoben, aus einem speziellen quantitativen Prozeß, der das Gas aus seinem Anfangszustand in einen Endzustand überführt, auszuwählen und in allen Hinsichten zu be-
rechnen. Es wird jedoch einfach sein, zu zeigen, daß man durch wirk-
liche Berechnung eines quantitativen Wages vom Anfangszustand zum
Endzustand immer genau das Resultat (28) erhält, wie es die allgemeine
Theorie verlangt.

Wir können z. B. das Gas vom Zustande (T_0) quantitativ in den
Zustand (T_1) auf isothermem Wege führen, indem wir es gegen einen
Druck Arbeit leisten lassen, der dem jeweiligen inneren Druck gleich ist.
Dann haben wir nach dem ersten Hauptsatz:

$$M c_v dT = dQ_{\text{Zus}} - \frac{RT}{m} dr,$$

also ist speziell, da $dT = 0$ ist:

$$dQ_{\text{Zus}} = \frac{RTM}{m} dr = \frac{RnT}{\gamma} dr,$$

also:

$$\frac{dQ_{\text{Zus}}}{\gamma} = \frac{Rn dr}{\gamma}$$

und folglich:

$$(34) \quad S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{dQ_{\text{Zus}}}{\gamma} = Rn \log \frac{T_1}{T_0}.$$

ganz übereinstimmend mit (28).

Wir können natürlich auch anders verfahren. Wir können das Gas
vom Zustand (T_0) ausgehend zuerst adiabatisch-quantitativ bis zum
Volumen V_1 ausdehnen, wobei die Temperatur auf etwa T sinken möge;
dann können wir bei konstantem Volumen V_1 Wärme zuführen, bis die
Temperatur wieder T geworden ist. Die Summe aller stadiellen $\frac{dQ_{\text{Zus}}}{\gamma}$
muß dann wieder den alten Wert ergeben. Die adiabatische Ausdehnung
liefert keinen Beitrag zu der gesamten Summe, da hier die $dQ_{\text{Zus}} = 0$
ist; es kommt also nur die isothermische Wärmezufuhr in Frage. Diese
ist, da jetzt $\gamma dT = 0$ ist, offenbar gleich:

$$dU = M c_v dT = dQ_{\text{Zus}};$$

also muß sein:

$$S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{dQ_{\text{Zus}}}{\gamma} = M c_v \log \frac{T}{T_0}.$$

Es ergibt sich somit, daß die Zustände (T_0) und (T_1) durch eine adi-
abatische Zustandsänderung miteinander hervorgehen; also:

$$T c_v^{n-1} = T_0 c_v^{n-1};$$

daher wird:

$$S_2 - S_1 = M c_v \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\gamma-1} = M c_v (\gamma - 1) \log \frac{T_2}{T_1} = M c_v \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \log \frac{T_2}{T_1},$$

und da $\frac{p}{\rho} = c_v - c_p$ ist:

$$(84a) \quad S_2 - S_1 = \frac{R M}{\mu} \log \frac{T_2}{T_1} = R \pi \log \frac{T_2}{T_1},$$

wiederum völlig übereinstimmend mit (83a) und (84a).

Oben analog verhält es sich mit der Diffusion zweier Gase, die letzter identisch sein. Es seien etwa M_1 und M_2 die Massen, n_1 und n_2 die Molekulargewichte, v_1' und v_2' die spezifischen Volumina, T die gemeinsame Temperatur; jedes Gase ein Volumen V ein, so daß

$$(85) \quad \frac{V}{M_1} = v_1' : \quad \frac{V}{M_2} = v_2' \quad \text{ist.}$$

Nach (82) und (83) ist die Gesamtentropie beider gemischten Gase in diesem Zustand:

$$S_1 = M_1 \left\{ c_v \log T - \frac{R}{\mu_1} \log \frac{V}{M_1} \right\} + M_2 \left\{ c_v \log T - \frac{R}{\mu_2} \log \frac{V}{M_2} \right\} = \text{Const.},$$

oder, wenn die konstantenänder ($-\log M_1 = \log M_2$) mit in die allgemeine Konstante eingezeichnet werden:

$$(86) \quad S_1 = (M_1 n_1 + M_2 n_2) \log T - R \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} \right) \log V = \text{Const.},$$

oder, da $\frac{M_1}{\mu_1} = n_1$ die Zahl der Mole des ersten, $\frac{M_2}{\mu_2} = n_2$ die Molezahl des zweiten Gases ist:

$$(87) \quad S_1 = (M_1 n_1 + M_2 n_2) \log T + R (n_1 + n_2) \log V = \text{Const.}$$

Laufen wir nun beide Gase sich mischen, so mischt jedes das Gesamtvolumen der Mischung $2V$ ein, wodurch die spezifischen Volumina v_1'' und v_2'' werden:

$$(88a) \quad \frac{2V}{M_1} = v_1'' : \quad \frac{2V}{M_2} = v_2'' :$$

die Temperatur bleibt ungeändert. Das jetzt entstandene Gasgemisch verhält sich nach Zn. II wie ein chemisch einheitliches ideales Gas, nur tritt für das Molekulargewicht nach Gl. 88b des II. Kapitels, pag. 51 das sogenannte mittlere Molekulargewicht μ ein, das definiert ist durch:

$$\frac{M_1 + M_2}{\mu} = \frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} = n_1 + n_2;$$

oder:

$$(88b) \quad \frac{1}{\mu} = \frac{n_1 + n_2}{M_1 + M_2}.$$

Ferner ist die Gesamtmasse der Mischung $(M_1 + M_2)$, das spezifische Volumen derselben $\frac{2V}{M_1 + M_2}$; somit ihre mittlere spezifische Wärme

bei konstantem Volumen $\frac{R_1 v_1 + R_2 v_2}{R_1 + R_2}$. Wir finden demgemäß nach (32) unter Berücksichtigung von (36) für die Entropie des Gemisches nach vollendeter Diffusion:

$$S_1 = (M_1 v_1 + M_2 v_2) \log T + R (v_1 + v_2) \log \frac{2F}{\sqrt{M_1} \sqrt{M_2}} + \text{Const.},$$

oder, wenn wieder alle konstanten Glieder zusammengefaßt werden,

$$(37) \quad S_1 = (M_1 v_1 + M_2 v_2) \log T + R (v_1 + v_2) \log 2F + \text{Const.}$$

Aus (37) und (35) folgt durch Subtraktion für die Entropievermehrung durch Diffusion, wobei hier speziell jedes Gas sich auf das doppelte Volumen ausdehnt:

$$(38) \quad S_2 - S_1 = R (v_1 + v_2) \log 2F - R (v_1 + v_2) \log F = R (v_1 + v_2) \log 2.$$

Dies ist, ebenso wie beim Gay-Lussac-Prozeß, eine Vermehrung der Entropie.

Bevor wir anschließend zeigen, daß dieser selbe Wert sich ergibt, wenn wir die Diffusion quantitativ vor sich gehen lassen, wollen wir das Resultat (38) einer physikalischen Deutung unterwerfen. Wir können die Entropievermehrung durch Diffusion nach (40) schreiben:

$$(40a) \quad S_2 - S_1 = R v_1 \log 2 + R v_2 \log 2,$$

d. h. in zwei Teile trennen, von denen der erste nur von dem einen Gas abhängt, während sich der zweite nur auf das andere Gas bezieht. Das entspricht eben der Tatsache, daß bei Mischungen (idealer Gase) jedes Gas den ganzen Raum für sich ausfüllt, d. h. sich so verhält, als ob das andere nicht vorhanden wäre (Daltonisches Gesetz). Bei unserem Spezialfall der Diffusion dehnt sich nun jedes Gas auf doppelte seines Volumens aus; da diese Ausdehnung für jedes Gas so geschieht, als ob das andere Gas nicht vorhanden wäre, kann man sie als eine adiabatische Ausdehnung des Vakuums, d. h. als Ausdehnung ohne Arbeitsleistung, also schließlich als einen Gay-Lussac-Prozeß auffassen. In der Tat: nach (34) wurde bei dem Gay-Lussac-Versuch die Entropie des ersten Gases bei Volumenvergrößerung $R v_1 \log 2$, für das zweite $R v_2 \log 2$ betragen.

Wir können also die Diffusion zweier Gase wirklich als einen doppelten gleichseitigen Prozeß nach Gay-Lussac auffassen, die Entropievermehrung kommt also nur dadurch zustande, daß beide ein größeres Volumen eingenommen haben, nicht durch die eigentliche Mischung. Wird Gifte bei dies in dem Sinne betrachtet (der geschaffene Sachverhalt verallgemeinert sich offenbar auf beliebig viele Gase): „Die Entropie eines idealen Gasegemisches ist gleich der Summe derjenigen Entropien, die jedem Einzelgase einkommen würden, wenn jedes das Volumen der Mischung besäße.“

Dieser Satz heißt das „Ostwands Paradoxon“ aus folgenden Gründen: Es geht aus der gegebenen Darstellung hervor, daß bei der Diffusion zweier verschiedener Gase keinander statt eine Entropie-Vermehrung auftritt, die wir für eine spezielle Anordnung rechts in Gl. (40) berechnet haben. Sie ist unabhängig von der chemischen Natur der verwendeten idealen Gase, wie gleichfalls aus (40) hervorgeht: Sie bleibt also, wenn nur die Moleküle n_1 und n_2 der diffundierenden Gase und die äußeren Verhältnisse ungetrübt bleiben, stets dieselbe, wegen der Gase sich viel oder wenig voneinander unterscheiden. Man darf aber nicht — obwohl der Unterschied der diffundierenden Gase beliebig klein sein kann — zur Grenze Null übergreifen, d. h. man darf nicht zwei identische Gase nehmen. Denn in diesem Fallpaar ist offensichtlich nichts, wenn man die ursprünglich zwischen den Gasen vorhandene Trennungswand beseitigt. Das Paradoxon liegt eben darin, daß der Unterschied der Gase beliebig klein, aber nicht streng gleich Null sein darf. Es dokumentiert sich bereits die Tatsache, daß die charakteristischen Eigenschaften der Materie sich unendlich verändern, wie man z. B. am Molekulargewicht sieht, das keine unendlich veränderliche Größe ist.

Nach dieser Erörterungsbemerkung wollen wir jetzt durch spezielle Berechnung einer bestimmten quantitativen Fokierung der Diffusion erweisen, daß sich dadurch wirklich der Wert (40) wieder ergibt, wie es die allgemeine Theorie verlangt. Das Mittel, vermöge dessen die quantitative Fokierung gelingt, ist eine sogenannte „unvergleichbare Wand“¹⁾. Darunter versteht man eine Wandung, die die Durchdringung, für die das Gas völlig durchlässig, für das andere völlig undurchlässig zu sein. Solche Trennungswände existieren in der Natur tatsächlich. Z. B. ist hochverfestes Palladium für Wasserstoff durchlässig, für andere Gase nicht, ähnlich findet sich in einem vulkanischen Ufite. Aber jedenfalls ist eine ideale unvergleichbare Wand ein widerspruchsfreies Begriff, den wir als theoretisches Hilfsmittel zum Behalten verwenden können.

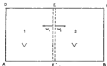


Fig. 21.

In Fig. 21 bedeute $ABCD$ den Schnitt des Gefäßes vom Volumen $2V$ mit der Papierenwand; das Gefäß sei in zwei gleiche Teile vom Volumen V

gestellt, beide befindet sich das Gas 1, rechts das Gas 2. Die Trennungswand EF denken wir uns doppelt, d. h. aus zwei Wänden W_1 und W_2 bestehend. Die linke betreffende Wand W_1 sei durchlässig für das Gas 1 und undurchlässig für Gas 2, umgekehrt sei W_2 durchlässig für das zweite, undurchlässig für das erste Gas. Es ist klar, daß die Kombination von W_1 und W_2 undurchlässig für beide Gase ist und daher diese diesen Raum, beide Gase gegenseitig absperrten.

Bucken wir nun W_1 nach rechts, bis sie mit der Gefäßwand CD zusammenfällt, so bleibt während dieses Vorganges das Gas 2 ganz unverändert, immer auf das rechte Volumen V beschränkt, da sich W_2 wegen der vollständigen Durchlässigkeit gegen Gas 2 durch dasselbe hindurchbewegt. Dagegen tritt Gas 1 jetzt durch W_2 hindurch und füllt daher in jedem Augenblick den Raum zwischen AD und W_2 aus, schließlich also, wenn W_1 an der Gefäßwand CD angekommen ist, das ganze Volumen $h \cdot F$. Bei dieser Verschiebung wirkt auf die Wand W_1 lediglich der Druck p_1 des Gases von links her, während das Gas 2 keinerlei Kräfte auf W_1 ausüben kann. Halten wir daher dem Drucke p_1 des Gases 1 das Gleichgewicht durch einen gleichen Gegendruck, so hält sich die beschriebene Fortegung vollkommen quantitativ und isotherm aus. Dabei ist einer unendlich kleinen Verschiebung zugehörte Wärme dQ_{Ges} ist. Da der Druck

$$p_1 = \frac{RT}{V} n_1 = \frac{RT}{V} n_1$$

ist, offenbar gleich:

$$dQ_{\text{Ges}} = \frac{RT}{V} n_1 dV,$$

also die dabei erfolgende unendlich kleine Entropieänderung des ersten Gases:

$$dS_1 = \frac{dQ_{\text{Ges}}}{T} = \frac{R n_1}{V} dV.$$

Also die ganze Entropieänderung gleich:

$$\Delta S_1 = \int_V^{hV} \frac{R n_1}{V} dV = R n_1 \log 2.$$

Schleife ich jetzt ganz ebenso quantitativ-isotherm W_2 nach links, bis zur Gefäßwand AD , so wird analog:

$$\Delta S_2 = R n_2 \log 2.$$

Denn aber ist die Diffusion vollständig, und zwar völlig quantitativ, und wir erhalten für die Entropieänderung bei diesem, wie in Gl. (30) oder (40a):

$$S_2 - S_1 = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R (n_1 + n_2) \log 2,$$

was zu beweisen war.

22. Reversible und irreversible Prozesse.

Wir wollen nunmehr zwei neue Begriffe einführen, die eine noch allgemeinere Formulierung der Clausius'schen Ungleichung und des zweiten Hauptsatzes gestatten.

Man nennt einen Prozess „irreversibel“, wenn er auf keine Weise, welche Mittel und Apparate dabei auch verwendet werden mögen, so rückgängig gemacht werden kann, daß keinerlei Veränderungen in der Natur zurückbleiben.

Umgekehrt nennt man reversibel solche Prozesse, die auf irgendeine Weise so rückgängig gemacht werden können, daß keine Veränderung in der Natur zurückbleibt.

Ob es überhaupt reversible Prozesse gibt, kann nur auf Grund der Erfahrung entschieden werden, und zwar gestattet uns gerade das Thomson-Plancksche Prinzip, das die Clausius'sche, das wir ja als Nebenresultat einer unabweislichen Erfahrung ansehen können, in jedem konkreten Falle eine Entscheidung darüber.

Wir behaupten nun, daß z. B. Wärmeverbreitung durch Reibung irreversibel ist.

Laßen wir z. B. ein gegebenes Gewicht, das also einen bestimmten Betrag potentieller Energie darstellt, oben in einer Flüssigkeit unter Uebung ständiger Spannung stehen, so ist die ganze Energie zum Stillstand in Reibungsformen verwandelt, die von der Flüssigkeit aufgenommen worden ist. Dessen ganzen Umfang könnte man völlig rückgängig machen, ohne daß nur die geringste Änderung in der Natur stattfindet, wenn man eine Maschine benutzte, die weiter unten benutzt, als die Sinkende, der Flüssigkeit und der Hebung des gegebenen Gewichtes. Das ist aber unmöglich nach dem Thomson-Planckschen Satze. Also ist in der Tat die Prozedur der Wärmeverbreitung durch Reibung irreversibel. Man kann aber, wenn man will, bei allen Experimenten verfügen, z. B. könnte man die in der Flüssigkeit erzeugte Wärme denselben dadurch wieder mitteilen, daß man sie mit einem idealen Gas in Berührung bringt, das sich bei dieser Arbeitshilfe so weit ausdehnt, bis die gesamte Reibungsenergie von ihm aufgenommen ist. Die Arbeitshilfe des Gases könnte dann benutzt werden, das gegebene Gewicht wieder genau auf seiner ursprünglichen Höhe zu heben. Jetzt ist allerdings das Gewicht wieder auf seiner alten Höhe, und die Flüssigkeit hat die alte Temperatur wieder — aber es fehlt von Veränderungen in der Natur jetzt noch zurück, daß das ideale Gas ein größeres Volumen besitzt, als vorher. Das kann ich wieder durch adiabatische Kompression auf das alte Volumen rückgängig machen, aber dabei steigt die Temperatur des Gases und ein Gewicht nicht hoch, um eben die Kompressionsarbeit zu leisten. Also müßte ich jetzt eine Maschine haben, die das Gas wieder abkühlt und das gegebene Gewicht wieder hebt, d. h. wieder eine Thomson-Plancksche Maschine, die es nicht gibt. So kann man diese Betrachtung

beliebig weiter fortsetzen. Immer wieder braucht man ein Perpetuum mobile zweiter Art, um die letzten Veränderungen in der Natur herzustellen.

Wir können also sagen: Aus der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art folgt die Irreversibilität der Wärmeerzeugung durch Reibung.

Genau ebenso verhält es sich mit einem idealen Gas, das sich gemäß dem Gay-Lussacschen Prozess adiabatisch im Vakuum ausdehnt. Hier ist die ganze Veränderung die, daß das Gas ein größeres Volumen eingenommen hat. Damit sind wir wieder auf denselben Punkt gelangt wie oben, und es folgt daher sofort:

Adiabatische Ausdehnung ins Vakuum ist ein irreversibler Vorgang.

Genau dasselbe gilt von der Diffusion mehrerer Gase, die je nach der in Nummer 35 dargelegten Auffassung als ein mehrfacher Gay-Lussacscher Prozeß betrachtet werden darf. Immer von dem Temperaturausgleich durch reine Wärmeleitung oder Wärmestrahlung, wie man mit Hilfe der gleichen Beweisführung leicht einleitet.

Umgekehrt ist der Carnotsche Kreisprozeß ein völlig reversibler Vorgang; denn nachdem er in doppelter Richtung vor sich gegangen ist, ist die einzige Änderung in der Natur die, daß ein Reservoir höherer Temperatur eine Wärmemenge Q_1 abgegeben, ein zweites Reservoir niedrigerer Temperatur eine Wärmemenge $Q_2' = -Q_2$ aufgenommen hat, sowie daß ein bestimmtes Arbeitsquantum $A' = (Q_1 + Q_2)$ nach außen abgegeben ist; das Gas selbst ist in seinem Anfangszustande, also unverändert. Lassen wir den Carnotschen Prozeß im umgekehrten Sinne laufen, so ist zum Schluß das Gas wieder unverändert, das „höhere“ Reservoir hat die vorher empfangene Wärmemenge $Q_1' = -Q_1$ abgegeben, das „niedere“ die vorher abgegebene Q_2 wieder aufgenommen, die äußere Arbeit $A = -(Q_1 + Q_2)$ ist geleistet worden. Kurz: alle durch den direkten Prozeß in der Natur vorgetragenen Änderungen sind durch den umgekehrten wieder rückverwandelt.

Überhaupt ist hier, daß alle quasistatischen, d. h. durch lauter Gleichgewichtszustände hindurchgehenden, Prozesse reversibel sind, da jeder unendlich kleine Schritt in genau umgekehrter Richtung vor sich gehen kann. Allein nicht jeder reversible Prozeß ist umgekehrt ein quasistatischer. K. B. die Prozesse der reinen Mechanik, die ohne Reibung verlaufen, sind offenbar sämtlich reversibel, ohne quasistatisch zu sein, da sie im allgemeinen mit unendlichen Geschwindigkeiten ablaufen. Die eine Halbbewegung eines Pendels wird durch die darauf folgende Halbbewegung völlig rückgängig gemacht. Auch die Vorgänge der reinen Elektrodynamik und Optik, bei denen keine Joulesche Wärmeenergie produziert wird, sind vollkommen reversibel. Allerdings gilt dies nur im Grundsatz, in der Idee, da praktisch nie Reibung bzw. selbstgenügsame Prozesse, wie Brechung von Strom-

manche von. ausschließen sind, sondern bei jedem natürlichen Prozesse also Erfüllung vorhanden ist, können wir sagen:

Alle natürlichen Prozesse sind irreversibel, reversible Prozesse sind lediglich ein idealer Grenzfall, was nicht hindert, daß sie als theoretisches Hilfsmittel von großer Bedeutung sind.¹⁾

II. Das Prinzip von der Vermehrung der Entropie.

Der Begriff des reversiblen Prozesses, der nach dem Vorlesungsplanen unabweisbar ist als der der quasistatischen Vorgänge, erlaubt eine viel allgemeinere Auffassung der in Gl. (26) bzw. (27) enthaltenen Definition der Entropie. Bisher hatten wir immer verlangt und bewiesen, daß die Änderung der Entropie durch Berechnung der Ausdrücke dQ_{rev}/T oder $dU - p dV$, d. h. auf einem quasistatischen Wege geschehen müsse. Nunmehr können wir allgemeiner sagen, daß sie auf einem reversiblen Wege erfolgen muß. Soweit nämlich ein reversibler Prozeß quasistatisch ist, damit auch die neue Formulierung mit der alten: soweit er nicht quasistatisch ist, d. h. einem der neuen Mechanik oder Elektrodynamik angehörenden Vorgang vorläßt, kann überhaupt keine Entropieänderung eintreten, da ja bei solchen Vorgängen dann zu- oder abgeführt werden. Denn da dU und dV in Gl. (26) dabei denselben gleich Null sind. Wir wollen daher jetzt den Index „rev“ durch den Index „r“ (reversibel) an dQ ersetzen und schreiben daher:

$$(31) \quad \begin{cases} dN = \frac{d^2 Q_r}{T^2}, \\ S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_r}{T}. \end{cases}$$

oder auch:

$$(32) \quad \int \frac{d^2 Q_r}{T^2} = 0.$$

wo das Integral, wie der Kreis andeuten soll, über einem Kreisprozeß zu erstrecken ist.

Für einen irreversiblen Kreisprozeß gilt nach wie vor die Clausius'sche Ungleichung:

$$(33) \quad \int \frac{d^2 Q}{T^2} < 0.$$

Wir wollen nun irgendeine Substanz von einem Zustand (I) zu einem Zustande (II) überführen, und zwar auf zwei verschiedenen Wegen: der

¹⁾ In der Aufassung der molekular-kinetischen Theorie laßt sich die obige Behauptung verstehen. Auch da gibt es nur reversible Vorgänge, und die „Irreversibilität“ ist in gewissem Sinne vorgetäuscht. Man vergleiche hierzu die Kap. IX und X, wo zusammenfassend wird gesagt, in Nr. 116, wie leicht dieser Vorbehalt der Auffassung reinen Thermodynamik und kinetischen Theorie demnach zu gunsten der Regularität der Thermodynamik bestehen können.

eine, der in der Natur von selbst eintreten wird, ist irreversibel (Weg A), der andere sei dagegen reversibel (B). Wird der letztere in seiner Richtung umgekehrt, so bildet er mit dem irreversiblen Wege A zusammen einen irreversiblen Kreisprozeß, der die Endzustände umschloß irreversibel nach (5) und dann reversibel nach (7) zurückgelegt. Wir können auf diesen Kreisprozeß die Clausius'sche Ungleichung (45) anwenden:

$$(46) \quad \int_0^1 \frac{dQ}{T} = (A) \int_1^2 \frac{dQ}{T} + (B) \int_2^1 \frac{dQ}{T} < 0.$$

Darin ist nach der zweiten Gl. (41), d. h. nach der Definition der Entropie, das letzte Glied gleich der Differenz der Entropien im Zustand (1) und (2), also gleich $S_1 - S_2$, man hat folglich:

$$(47) \quad \int_1^2 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0,$$

oder auch:

$$(48) \quad S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T},$$

wobei dQ die auf dem irreversiblen Wege aufgenommene Wärmemengen sind. Man sieht auch aus dieser Gleichung unmittelbar, was wir schon wissen, daß es nur Berechnung der Entropieänderung zweier Zustände gar nicht auf die wirklich (d. h. irreversibel) zugeführten Wärmemengen dQ ankommt, da eben im allgemeinen $dS \neq \frac{dQ}{T}$ ist.

Ein besonders wichtiger Spezialfall ist nun der, daß das betrachtete System völlig abgeschlossen ist. Dann ist natürlich $dQ = 0$, und Gl. (48) geht über in:

$$(49) \quad S_2 - S_1 > 0.$$

D. h. „Bei einem abgeschlossenen Systeme ist im Endzustande die Entropie stets größer als im Anfangszustande.“

Oder: „Die Vorgänge in einem abgeschlossenen System sind stets mit Entropievermehrung“ verbunden.“

Ist das System nicht abgeschlossen, so kann man es doch stets zu einem solchen machen, indem man diejenigen Körper der Umgebung, mit denen es in Berührungsteich steht, in das System einschließt. Dabei kommt dem oben ausgesprochenen Satze eine ganz ungeheure Tragweite zu, indem er ganz allgemein dazu verwendet werden kann, die Richtung eines Vorganges bzw. das Übergewicht zu bestimmen.

Insofern es gestattet sein sollte, was immerhin zweifelhaft ist, das Weltall als wirklich abgeschlossenes System zu betrachten, können wir mit Clausius den Satz aussprechen:

„Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.“

Doch hat dieser glänzende Satz, auch abgesehen von den oben angegebenen Bedenken, für die Physik eine geringere Bedeutung, da man

es in *pract* doch eben nicht mit der ganzen Welt, sondern mit kleinen abgeschlossenen Systemen zu tun hat, für die das eben in Gl. (45) ausgesprochene „Prinzip von der Vermehrung der Entropie“ in Stränge gilt.

Die in Nr. 33 betrachteten Sonderfälle von Entropievermehrung beim Gay-Lussac'schen Versuch, bei der Diffusion, bei Wärmerichtung und Wärmestrahlung ordnen sich also dem allgemeinen Prinzip an. Man kann direkt sagen: Die Diffusion u. s. w. geht deshalb vor sich, weil die Entropie dabei wächst. Durch den großen Energieverlust unterscheidet sich eben allgemein der Endzustand aller natürlichen Prozesse von ihrem Anfangszustand. Das in Nr. 31 genannte Kriterium zur Unterscheidung beider Zustände, die mit Hilfe des Energieprinzips nicht möglich ist, ist eben die Größe der Entropie. Das Wachstum derselben ist der Grund für das „Altern“ der Welt, für die Katastrophe, mit der die natürlichen Prozesse ablaufen.

35. Allgemeines Folgerungen über den Nutzeffekt thermodynamischer Maschinen.

Als erste Anwendung des zweiten Hauptsatzes wollen wir den Nutzeffekt einer beliebigen thermodynamischen Maschine berechnen.

Zunächst sei bemerkt, daß wir bereits im zweiten Kapitel den Nutzeffekt eines Carnot'schen Kreisprozesses für den Fall berechnet hatten, daß als arbeitende Substanz ein ideales Gas genommen wurde. Für andere Substanzen war danach eine Angabe nicht möglich, weil für sie nicht die Energiegleichung bekannt war. Wir wollen nunmehr einen verallgemeinerten Carnot'schen Kreisprozeß mit einer beliebigen Arbeitssubstanz betrachten. In demselben sei zwei Wärmereservoirs von Temperaturen T_1 und T_2 abgehoben, die erste bei der Temperatur T_1 , die zweite bei der Temperatur T_2 . Dabei sei $Q_1 + Q_2 + A = 0$, wenn A die Arbeit pro Zyklus ist. Nach der Gl. (45) ist für einen verallgemeinerten Kreisprozeß die Summe der zugeführten „verdrerbten Wärmemengen“ gleich Null, also hier:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

woraus also weiteres für den Nutzeffekt η folgt:

$$(47) \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

d. h. der Nutzeffekt eines verallgemeinerten Carnot'schen Prozesses ist gänzlich unabhängig von dem Material der arbeitenden Substanz, lediglich abhängig von den Temperaturen T_1 und T_2 der beiden Reservoirs.

Ist aber, was in *pract* immer zutreffen muß, der Prozeß irreversibel, so sagt die Clausius'sche Ungleichung, daß sein Wert:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0,$$

wasser wieder ohne Verlust für den Nutzeffekt η' eines irreversiblen Carnotischen Prozesses folgt:

$$(48) \quad \eta' < 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Also der Nutzeffekt eines irreversiblen Carnotischen Prozesses ist stets kleiner als der des entsprechenden reversiblen zwischen den nämlichen Temperaturstufen.

Nehmen wir jetzt einen allgemeinen, vom Carnotischen beliebig abweichenden, reversiblen Kreisprozeß, dessen Diagramm in der p - v -Ebene etwa die geschlossene ovale Kurve der Fig. 24 sei. Wir ziehen dann

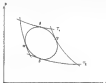


Fig. 24.

zwei Isothermen und zwei Adiabaten, die das Zustandsdiagramm unseres Prozesses tangieren, wie die Figur es zeigt; die beiden Isothermen mögen den Temperaturen T_1 und T_2 entsprechen: es sind dies die höchste (T_1) und die niedrigste (T_2) Temperatur, die bei dem Prozesse auftritt. Die Berührungspunkte unserer vier Kurven seien $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. Dann können wir den Zyklus in zwei Teile teilen: auf $\alpha\beta\gamma$ wird von der arbeitenden Substanz Wärme aufgenommen, auf $\gamma\delta$ solche abgegeben. Nach Gl. (45) des ersten Hauptsatzes haben wir also:

$$\int_{\alpha\beta\gamma} \frac{dQ}{T} + \int_{\gamma\delta\alpha} \frac{dQ}{T} = 0,$$

oder:

$$\int_{\alpha\beta\gamma} \frac{dQ}{T} = - \int_{\gamma\delta\alpha} \frac{dQ}{T}.$$

Nun ist die variable Temperatur T während des Wege $\alpha\beta\gamma$ im Mittel kleiner als T_1 , auf dem Wege $\gamma\delta\alpha$ dagegen größer als T_2 . Nehmen wir daher in dem linken stehenden Integral T durch das größere T_1 , so wird das Integral kleiner; das rechte stehende wird ebenso durch Substitution

von T_2 an Stelle von T gesetzt, so daß die letzte Gleichung in die folgende Ueigleichung übergeht:

$$\frac{1}{T_2} \int_{T_2}^T dQ, < - \frac{1}{T_1} \int_{T_1}^T dQ,$$

oder, wenn

$$\int_{T_2}^T dQ = Q_2, \quad \int_{T_1}^T dQ = Q_1$$

geschrieben wird:

$$\frac{Q_2}{T_2} < \frac{Q_1}{T_1}.$$

woraus sich sofort ergibt, daß der Summefaktor zweier- oder allgemeiner mehrerer Kreisprozesse

$$\eta^* < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ist, d. h. kleiner als dasjenige des reversiblen Carnotschen Kreisprozesses zwischen den Extremtemperaturen T_1 und T_2 . Der Carnotsche Prozess hat also von allen zwischen denselben Temperaturen verlaufenden Kreisprozessen den größten Wirkungsgrad.

Der Wirkungsgrad eines vom Carnotschen abweichenden Prozesses wird natürlich noch kleiner, wenn er nicht reversibel ist.

§8. Die exakte Definition der Temperatur.

Wir haben in No. 1 die Temperatur definiert durch die Volumenänderung des Quecksilbers oder einer andern beliebigen Substanz. Diese Definition hatte, wie dort ausdrücklich bemerkt, den Nachteil, daß sie abhängig war von der Wahl der thermometrischen Substanz. In No. 44 wurde diese Definition praktisch, aber nicht theoretisch verbessert durch die Einführung der idealen Gase als Thermometerbestandteile. Allgemein nannten wir die bisher benutzte Temperatur wegen ihres theoretischen Mangels die „empirische (eventuell absolute) Temperatur“.

Der zweite Hauptsatz erlaubt nun, eine exakte, von den Eigenschaften der thermometrischen Substanz gänzlich unabhängige Definition der Temperatur zu geben.

Zum Unterscheide von der jetzt exakt zu definierenden Temperatur, für die wir den Buchstaben T bevorzugen, wollen wir unter alten Formeln unverändert in setzen, wollen wir in dieser Nummer die bisher benutzte empirische absolute Temperatur mit τ bezeichnen. Wenn wir jetzt einen reversiblen Carnotschen Kreisprozeß mit einer beliebigen Substanz zwischen den empirischen Temperaturen τ_1 und τ_2 vor sich gehen lassen, so gilt nach (44):

$$\frac{Q_1}{\tau_1} + \frac{Q_2}{\tau_2} = 0$$

und, wenn wir $Q_1 = -Q_2'$ setzen, wo Q_2' die von dem tiefsten Reservoir aufgenommene Wärmemenge bedeutet:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2'}{T_2},$$

oder auch:

$$(80) \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2'},$$

d. h. die absoluten empirischen Temperaturen zweier Körper verhalten sich wie die Wärmemengen, die bei einem reversiblen Carnotschen Prozesse von ihnen abgelehrt bzw. aufgenommen werden.

Dieser Satz ist offenbar nur sinnvoll, da wir eben die empirische Temperatur durch das Gasthermometer definieren können. I. h. insofern, als zwischen Gasthermometern verschiedener Füllung Übereinstimmung herrscht. Kommt man in Gebiete, in denen das nicht mehr der Fall ist, so ist die Temperatur nicht mehr bestimmt. Bei einer als absolut vord. vorausgesetzten Messung wäre dies überhaupt nur der Fall.

William Thomson hat deshalb vorgeschlagen, die Gl. (80) als absolut gültig anzusehen und sie als Grundlage zur Temperaturskala zu benutzen. Da der Wirkungsgrad des Carnotschen Prozesses unabhängig vom Material ist, so ist in dieser Festlegung der Temperatur ebenfalls und verliert daher der Name „absolute Temperaturskala“. Setzt man nun noch fest, daß das eine Reservoir eines schmelzenden Eis bei Atmosphärendruck ist und legt man diesem den Wert 273° bei, so fällt die neue Skala praktisch mit der gasthermischen, bisher benutzten zusammen.

Die Gl. (80) und allgemeiner (44), die den zweiten Hauptsatz ausspricht, gelten also von unserem jetzigen Standpunkte aus nur für die exakte Temperatur T , nicht etwa für t . Will man also in der empirischen Skala t , wie es ja in gew. doch immer geschehen muß, so sind Abweichungen von Gl. (44) zu erwarten, die man benutzen kann, um T als Funktion von t zu bestimmen, d. h. um die benutzte empirische Skala auf die exakte Skala zu beziehen. Dann kann jede Folgerung daraus, wenigstens theoretisch, bei der der zweite Hauptsatz benutzt wird, z. B. werden wir im nächsten Kapitel zwischen der Verdampfungswärme L , der Siedetemperatur T , dem spezifischen Volumen v_g des gewöhnlichen Dampfes, demjenigen v_s der Flüssigkeit und dem Dampfdruck p folgende Gleichung ableiten:

$$(81) \quad L = T \frac{dp}{dT} (v_g - v_s).$$

In Wirklichkeit mißt man, etwa mit dem Wasserstoffthermometer, nicht $\frac{dp}{dT}$, sondern $\frac{dp}{dt}$, und die Gl. (81) muß daher so geschrieben werden:

$$(82) \quad L = T \left(t \frac{dp}{dt} \right) (v_g - v_s) \frac{dt}{dT}.$$

Daraus aber folgt sofort:

$$(83) \quad \frac{dT}{T} = d \log T = \frac{\frac{dT}{T}}{\frac{dT}{T}} \frac{dT}{T} = \frac{dT}{T}.$$

wo alle rechtsstehenden Größen als Funktionen der Temperaturskala T anzusehen sind. Man erhält also aus (83):

$$\log T = \int \frac{dT}{T} = \log T_0 + \log \frac{T}{T_0},$$

oder schließlich:

$$T = T_0 e^{\int \frac{dT}{T}} = T_0 e^{\log \frac{T}{T_0}} = T,$$

die rechts bereits experimentell als Funktionen der beliebigen empirischen Skala T bestimmten Größen enthält, so daß man, wie oben behauptet, durch Messung mit einem beliebigen Thermometer die exakte Temperatur T bestimmen kann.

45. Inneres Vorpager, freie und gebundene Energie; affinitäten und notierendes Potential.

Wir haben bereits mehrere Male darauf hingewiesen, daß alle in der Natur von selbst eintretenden Prozesse mit einer Vermehrung der Formale verbunden sind, wenn das System abgeschlossen ist. Da man dies immer annehmen kann, indem man alle Körper mit in das System einschließt, die irgendwie an dem Vorgange beteiligt sind, ist daher die allgemeine Aussage, die man über den Ablauf eines Prozesses machen kann und auch alle anderen, bei speziellen Annahmen zulassen, betonen müssen. Um dies nun anschaulich zu zeigen, wollen wir die Entropie des eigentlichen Systems mit S , die der dabei beteiligten Umgebung mit S_0 bezeichnen. Dann werden wir also haben:

$$(84) \quad dS + dS_0 \geq 0,$$

wobei sich das Gleichheitszeichen auf den — in der Natur allerdings nie eintretenden — Fall der Reversibilität bezieht.

Die Verwertung dieses Ausdruckes besteht darauf, daß man einen Wert für dS_0 angeben kann. Es ist nämlich allgemein

$$dS_0 = \frac{dU_0 + p dV_0}{T},$$

wo U_0 , V_0 , T bzw. Energie, Volumen und Temperatur der Umgebung bezeichnen. Gehen nun etwaige Volumenänderungen der Umgebung quantitativ vor sich, so ist auch

$$dS_0 = - \frac{dQ}{T},$$

wenn dQ die von der Umgebung an das System abgegebene Wärmemenge bedeutet. Wir finden also dann (84):

$$dS = \frac{dQ}{T} \geq 0;$$

andererseits ist aber nach dem ersten Hauptsatz, auf das System angewendet:

$$dQ = dU - d'A,$$

wo U die innere Energie des Systems, $d'A$ die Summe aller von außen geleisteten Arbeit bedeutet. Setzt man diesen Wert von dQ ein, so erhält man:

$$dS = \frac{dU - d'A}{T} \geq 0,$$

und diese Gleichung kann schließlich noch geschrieben werden:

$$(36) \quad dU - T dS \leq d'A.$$

Wir wenden die auf verschiedene Fälle an.

Der Fall, daß das System adiabatisch isoliert ist, kann von vornherein nicht in Frage kommen, da wir ja schon wissen, daß in diesem Falle die Entropie wächst. In der Tat, wenn wir in (36) die Bedingung der Adiabate einsetzen, daß $d'A = 0$ ist, oder daß $dU = d'A$ ist, so folgt, wenn durch T geteilt wird:

$$(37) \quad dS \geq 0,$$

wobei das Gleichheitszeichen, wie immer, nur den Fall der Reversibilität gilt.

Viel wichtiger ist der Fall, daß während des Prozesses die Temperatur T konstant bleibt. Dies ist bei den meisten chemischen Prozessen der Fall; z. B. sind die in Nr. 29 und 30 behandelten Reaktionen alle so verlaufen, daß bei ihnen das System (durch Einsetzen in ein geeignetes Bad) auf konstanter Temperatur gehalten wird. In diesem Falle wird die linke Seite von (36) das totale Differential einer Funktion:

$$(38) \quad F = U - TS,$$

die ebenso wie U und S nur von dem augenblicklichen Zustande des Systems abhängt. Man nennt dieses nach Helmholtz die „freie Energie“ des Systems — auf den Grund dieser Bezeichnung gehen wir gleich ein —, und man kann dann die Gl. (36) so schreiben:

$$(39) \quad d_F F \leq d'A,$$

oder auch, da sie jetzt integriert werden kann, für eine endliche Änderung:

$$(39a) \quad F_2 - F_1 \leq A \quad (T = \text{const.}).$$

In Gl. (39) ist an das Differenzialzeichen der Index „ F “ angelegt, um zu betonen, daß hierbei T als konstant behandelt werden soll.

Die beiden letzten Gleichungen kann man folgendermaßen aussprechen:

Bei einem isothermen Prozesse ist die Zunahme der freien Energie kleiner, im Grenzfall der Reversibilität gleich der von außen geleisteten Arbeit. Betrachten wir den Fall der Rever-

abläßt, in dem das Gleichheitszeichen gilt, noch etwas genauer. Da dann

$$(88) \quad F_1 - F_2 = A_{\text{ex}} \quad (T = \text{const.})$$

gilt, so ist klar, daß in diesem speziellen Falle auch die äußere geleistete Arbeit A_{ex} nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängt, nicht mehr vom Wege. Denken wir uns nun den Anfangs- und Endzustand fest gegeben, so erkennt man durch Vergleich von (88) und (88a), daß im Falle der Reversibilität zu einer bestimmten Zunahme von F das Minimum äußerer Arbeit erforderlich wird: in jedem anderen Falle ist die zur gleichen Vermehrung von F notwendige Arbeitsaufuhr größer. Wir haben daher das Maximum der Arbeit in (88) mit dem Index „ rev “ versehen, um diesen ausgezeichneten Arbeitsbetrag von den bei irreversiblen Vorgängen zu leistenden Arbeiten abzutheilen.

Wir können diese Aussage auch formalisieren: Versuchen wir in (88a) und (88) beide Seiten mit dem Nenner Q_1 zu teilen, so steht links die Änderung der freien Energie; rechts ist $-A = A'$ bzw. $-A_{\text{ex}} = A'$, die vom System nach außen geleistete, d. h. die gewonnenen Arbeit; das Ungleichheitszeichen dreht sich dabei um. Wir haben also in dieser Schreibweise für einen natürlichen (irreversiblen) Vorgang:

$$(89) \quad F_1 - F_2 > A' \quad (T = \text{const.}),$$

bzw. für Reversibilität:

$$(90a) \quad F_1 - F_2 = A'_{\text{rev}} \quad (T = \text{const.}).$$

Wollen wir zunächst bei der letzten Gleichung stehen, so ist wieder klar, daß A'_{rev} nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängt. Betrachten wir diese Lage als fest gegeben, so folgt:

„Bei einem isothermen Vorgange ist bei reversibler Führung die Abnahme der freien Energie gleich der nach außen abgegebenen Arbeit; bei irreversibler Führung dagegen ist die nach außen abgegebene Arbeit stets kleiner als dieses Maximum.“

Die Arbeitsleistung A'_{rev} ist also das Maximum der Arbeit, die überhaupt bei einem isothermen Vorgange gewonnen werden kann, nämlich dann, wenn er reversibel geführt wird; geht er irreversibel vor sich, so ist die gewonnene Arbeit A' stets kleiner als A'_{rev} . Insbesondere kann der Fall leicht eintreten, daß bei dem natürlichen (irreversiblen) Vorgang A' gleich Null ist, so daß die Ungleichung (88) für das Eintreten des Prozesses lautet:

$$(91b) \quad F_1 - F_2 < 0.$$

In diesem Falle geht der Prozeß in solcher Richtung vor sich, daß die freie Energie abnimmt.

Dies ist z. B. der Fall bei dem isothermen verlaufenden Gay-Lussac'schen Versuch mit einem idealen Gas, ebenso bei der Diffusion zweier idealer Gase, die wir ja auf den Gay-Lussac-Prozess zurückgeführt haben. Da bei uns die nach außen abgegebene, d. h. gewonnene Arbeit in beiden Fällen gleich Null, und es muß daher die freie Energie im Endzustand kleiner als im Anfangszustand sein. Berechnen wir daher die freie Energie für ein ideales Gas. Aus den bekannten Werten für die Gasekonstante und Entropie eines solchen Gases findet man leicht:

$$F = U - TS = N c_v T + a - NT \left(c_v \log T + \frac{R}{\alpha} \log v \right) + b T,$$

oder:

$$(84) \quad F = N \left\{ c_v T - a T \log T - \frac{R}{\alpha} T \log v \right\} + a + b T.$$

Angewendet auf Anfangszustand (T_1) und Endzustand (T_2) beim Gay-Lussac-Prozess, folgt:

$$F_2 - F_1 = - \frac{RN T}{\alpha} \log \frac{T_2}{T_1} < 0,$$

was zu erwarten war. Diese analog liegt die Sache bei der Diffusion.

Man bemerkt, und dies gilt offenbar ganz allgemein, daß wegen der additiven Konstanten, die im Ausdruck der Energie und Entropie vorkommen, im Werte der freien Energie eine lineare Funktion der Temperatur ($c + bT$) verschwindet ist.

Verbinden wir die Aussage (84) mit der des ersten Hauptsatzes, den wir jetzt mit ungeklärtem Verstandes wie gewöhnlich, schreiben werden Q bedeutet also abgegebene Wärmemenge [Wärmestromung], A , gewonnene Arbeit:

$$U_1 - U_2 = Q + A = F_1 - F_2 + T(S_1 - S_2),$$

so folgt durch Substitution der Gl. (84) von der letzten Formel:

$$T(S_1 - S_2) = Q'.$$

Der erste Hauptsatz, den man so aussprechen kann, daß die Abnahme der Energie U gleich der abgegebenen Wärmemenge Q und der der gewonnenen Arbeit A ist, teilt sich also hier in zwei Aussagen, von denen sich die eine auf die abgegebene Wärme, die andere auf die gewonnene Arbeit bezieht, nämlich:

„Die Abnahme der freien Energie F ist gleich der maximal zu gewinnenden Arbeit, die Abnahme der Größe TS ist gleich der abgegebenen Wärme (Wärmestromung).“ D. h.: Von der Gesamtenergie U ist bei einem isothermen Vorgange in maximal die Arbeit A , zu gewinnen, der Rest tritt als Wärmestromung aus. Daher nennt man eben F die freie Energie, $TS - U$ entsprechend die „gebundene“, weil sie nicht in Arbeit umgesetzt wird.

Laßt man daher einen isothermen Vorgang (reversibel, d. h. ohne oder jedenfalls mit geringerer als der maximalen Arbeitsleistung vor sich gehen (so wie es z. B. bei dem in Nr. 26

bestimmten Funktionen der Fall war, so ist eine Gegenbeobachtung Arbeit zu gewinnen, dauernd und unüberwindlich dahin. Denn niemals kann der Anfangszustand des Universums wiederhergestellt werden, da der Prozeß irreversibel war.

Für die isothermen Prozesse spielt nach dem Obigen die Funktion F offenbar eine ähnliche Rolle, wie der Gesamtenergie U für die adiabatischen. Denn für solche ist der erste Hauptsatz, da \dot{Q} gleich Null, in der Form ganz überbestimmend mit (93).

Diese Analogie tritt auch noch in anderer Richtung hervor. Nach dem ersten und zweiten Hauptsatz ist allgemein für eine reversible Änderung:

$$(93) \quad dU = T dS - p dV.$$

Fallt man also U als Funktion der Variablen S und V auf, so resultiert die Übergangsform:

$$(94) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

von denen die erste, wenn U und S gegeben sind, als Definition der Temperatur benutzt werden kann, während die zweite die vollständige Analogie zu der Gleichung der Mechanik:

$$(94) \quad -\frac{\partial \Phi}{\partial x} = K,$$

darstellt, indem die negative Ableitung von U nach einer Koordinate V die darauf wirkende Kraft (p) ergibt. Dabei ist p konstant zu halten wie die Beibehaltung der Adiabaticität ist. Deshalb nennt sich die letztgenannte auch das „adiabatische Potential“.

Eine ganz analoge Rolle spielt die freie Energie F bei isothermen Prozessen. Um dies zu zeigen, können wir die obige Gl. (93) folgendermaßen schreiben:

$$dU = T dS + S dT - p dV - S dT.$$

oder:

$$(95) \quad d(U - TS) = dF = -S dT - p dV,$$

wenn, die unabhängige Variable T und V vorausgesetzt, die Doppelgleichung sich ergibt:

$$(96) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p.$$

Die erste gibt eine allgemeine gültige Beziehung zwischen F , T und S , die wir zugleich weiter benutzen wollen, die zweite ist wieder ein Analogon zur mechanischen Gl. (94), unter der Bedingung, daß T konstant gehalten wird; deshalb auch der Name für F : „isothermes Potential“.

Mit Hilfe der ersten Gl. (96) läßt sich die freie Energie folgendermaßen schreiben:

$$(97) \quad F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

den Form, die ausnahmslos Helmholtz benutzt hat. Bisher war die Gl. (87) für zwei Zustände (1) und (2) bei der nämlichen Temperatur T und sich überschneidenden oder voneinander, so folgt:

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} - \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_v,$$

oder, da $F_1 - F_2 = A_{12}$, der maximalen Arbeit ist, für die wir jetzt wieder einfach A' setzen wollen:

$$(88) \quad A' = (U_1 - U_2) + T \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_v.$$

Dies ist eine Differentialgleichung für A' , die vielfach „Helmholtzsche Gleichung“ genannt wird und die in der modernen physikalischen Chemie eine fundamentale Rolle spielt. Auch wir können darauf sofort zurück.

In vorstehendes ist offensichtlich angenommen worden, daß der Zustand des betrachteten Körpers nur von zwei Variablen (S , T) bzw. (T , P) abhängt. Jedoch ist es leicht, die Gl. (88) und die daraus folgenden auf beliebig viele Variablen a_1, a_2, \dots, a_n zu verallgemeinern. In diesem Falle nimmt (88) die Form an:

$$(88a) \quad dU = T dS - \sum_{i=1}^n X_i da_i,$$

d. h. die unendlich kleine Arbeit hat die Gestalt $-\sum X_i da_i$, die wir, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen, aus der Mechanik wohlbekannt ist. Es folgt daraus unmittelbar, wenn S und die a_i als unabhängige Variable betrachtet werden:

$$(88a) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_S = -X_i,$$

von denen die erste Gleichung nichts Neues gegen Gl. (88) bietet, die zweite dagegen die entsprechende Gl. (83) in der gewohnten Weise verallgemeinert. Unter den Größen X_i sind jetzt, wie schon mehrfach betont, umgekehrt wie in der Mechanik, die allgemeinen Kräftekomponenten zu verstehen, die die entsprechenden allgemeinen Koordinaten a_i zu veränderern streben; daher hat auch der Arbeitsausdruck das umgekehrte Vorzeichen, wie in der Mechanik.

Aus (88a) folgt weiter durch Addition und Subtraktion von $S dT$ auf der rechten Seite:

$$(88a) \quad dF = d(U - TS) = -S dT - \sum_{i=1}^n X_i da_i,$$

woraus sich wieder sofort ergibt:

$$(88a) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial a_i} \right)_T = -X_i,$$

womit wieder (86) verallgemeinert ist. —

Eine dritte Form der Beziehung für das Eintreten eines natürlichen Prozesses läßt sich aus (88), der gewöhnlichen Quelle aller dieser Be-

dringungen, auszuüben, wenn außer T noch der Druck p konstant ist („isotherm-isobarer Vorgang“). Dann kann wieder, die Arbeit

$$d'J = -p dV = d'pV,$$

gemittelt werden, und man erhält:

$$d(K + TS + pV) \geq 0,$$

oder auch, wenn man

$$(89) \quad \mathcal{E} = \frac{K}{T} + \frac{p}{T} V \quad \text{setzt}$$

erhält:

$$(90) \quad d_{1,2} \mathcal{E} = d_{1,2} \left(\mathcal{E} - \frac{p}{T} V \right) \geq 0;$$

die Indizes zur Differentialrechnung bedeuten die Größen, die bei der Differentiation konstant gehalten werden müssen. Die Funktion \mathcal{E} heißt das „isotherm-isobare Potential“.

Wie können (88), (90) interpretieren? Für einen isotherm-isobaren Vorgang nimmt das Potential \mathcal{E} zu; im Grenzfall der Reversibilität bleibt es konstant.

Auch hier können wir ähnliche Gleichungen ableiten, wie wir es oben schon für den Größen U , T und p versucht. F , T und p wiederum gefunden haben. Man hat nämlich, wenn T und p die unabhängige Variable gewählt werden:

$$d\mathcal{E} = dS = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV,$$

oder, da $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$ hat:

$$(91) \quad d\mathcal{E} = -\frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} p dV,$$

woraus sich sofort ergibt:

$$(92) \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial U} \right)_p = -\frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{T}.$$

Gleichungen, die ebenfalls sofort auf den Fall anderer Variablen x , verallgemeinert werden können.

Sind nun die thermodynamischen Potentiale F oder \mathcal{E} als Funktionen der Zustandsvariablen (T, T) oder (T, p) bekannt — wir beschränken uns hier auf den wichtigsten Fall zweier unabhängiger Variablen —, so lassen sich aus ihnen mit Hilfe der vorher abgeleiteten Gleichungen alle thermodynamisch wichtigen Größen berechnen. Es ist nach (88) und der Definition der Funktion F :

$$(93) \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_p, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_p.$$

Ebenso folgen aus (90) und (92):

$$(94) \quad F = -T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p, \quad U = T \left\{ T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_p \right\}, \quad S = \mathcal{E} + T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p.$$

Es kommt also nur darauf an, P bzw. Φ durch Messungen zu bestimmen; dann ist das gesamte thermodynamische Verhalten des betreffenden Körpers festgelegt.

41. Gleichgewichtseinfaltungen.

Das in der vorigen Nummer entwickelten Bedingungen für das Eintreten eines Prozesses bzw. die Richtung, in der ein solcher verläuft, im adiabatischen, isothermen und isothermo-adiabatischen Falle, stellen sich entsprechende Gleichgewichtsbedingungen für die sämtlichen drei Fälle zur Seite.

Wenn in einem adiabatischen System $dS \geq 0$ die Bedingung für das Eintreten eines Prozesses ist, so muß, damit bei einer beliebigen virtuellen Verschiebung, für die wir wie in der Mechanik das Zeichen δ benutzen, Gleichgewicht besteht,

$$(75) \quad dS \geq 0$$

sein; denn dann ist von dem betreffenden Zustande aus kein Prozeß möglich, da die Entropie nicht abnehmen kann. Bei den Gleichgewichtsproblemen stellt, wie bei den analogen der Mechanik, im allgemeinen noch bestimmte Bedingungsgleichungen gegeben, denen die virtuellen Verschiebungen, wie dort, zu genügen haben. Ist nun das bestimmte virtuelle Verschiebung möglich, so ist es im allgemeinen auch die entgegengesetzte, wenigstens wenn man davon, wenn keine Bedingungsgleichungen vorhanden sind. Wäre also für die eine Verschiebung δl (75) gelten, so würde für die entgegengesetzte $dS \geq 0$ sein müssen. Das mit (75) kombiniert, gibt das Resultat, daß in (75) nur das Gleichheitszeichen möglich ist, also:

$$(76) \quad dS = 0;$$

in Worten: „Ein adiabatisch isoliertes System ist im Gleichgewicht, wenn die Entropie ein Maximum ist.“

Dann ebenso ergibt sich für den isothermen Fall nach (56) die Bedingung des Gleichgewichts:

$$(77) \quad \delta_P P \geq P \delta A,$$

und wenn wieder nur Bedingungsgleichungen, keine Ungleichungen vorhanden sind, d. h. auch die entgegengesetzte Veränderung möglich ist:

$$(78) \quad \delta_P P = P \delta A,$$

d. h. bei konstanter Temperatur ist das Charakteristikum des Gleichgewichts, daß die virtuelle Änderung der freien Energie gleich der virtuellen äußeren Arbeit ist.

In dem speziellen Falle, daß das Volumen konstant ist (Barthelemy'sche Bombe) oder die Volumänderungen vernachlässigbar klein sind (Feste oder flüssige Körper), ist $P \delta A = 0$, und die Gleichgewichtsbedingung (78) geht über in:

$$(78a) \quad \delta_P P = 0,$$

d. h. bei konstanter Temperatur hat bei ausgeglichener innerer äußerer Arbeitsleistung die freie Energie im Gleichgewichtszustande ein Minimum.

Im isotherm-isobaren Falle erfüllt daher man nach (75):

$$(76) \quad \phi_{\text{isob}} = \phi_{\text{isob}}^0,$$

oder, wenn wieder nur Bedingungsgleichungen (keine Ungleichungen) vorhanden sind:

$$(77) \quad \phi_{\text{isob}} = \phi_{\text{isob}}^0 = 0,$$

d. h. das isotherm-isobare Potential muß im Gleichgewicht ein Maximum sein.

Die hier besprochenen Bedingungen werden nur an den letzten Kapiteln auf spezielle Gleichgewichtszustände angewendet.

Viertes Kapitel.

Physikalisch homogene Systeme.

41. Allgemeines Postulat.

Wir betrachten in diesem Kapitel ausschließlich physikalisch homogene Systeme, wegen ihrer elementaren Homogenität hier für uns nicht in Frage kommt. Es z. B. ist ein beliebiges Gasgemisch für uns homogen, dergleichen eine Legierung usw. Wir betrachten wieder die Masseneinheiten des gewählten Stoffes und wenden die beiden Hauptsätze darauf an.

Als Definition der spezifischen Entropie s hatten wir gefunden:

$$(I) \quad ds = \frac{dQ}{T},$$

und ferner war nach dem ersten Hauptsatz, wenn der Zustand des Systems außer durch T durch n Koordinaten x_1 bis x_n bestimmt wird:

$$(II) \quad dQ = du + \sum_1^n X_i dx_i,$$

die in dem speziellen Falle zwei Variablen T und v übergeht in:

$$(III) \quad dQ = ds + p dv.$$

Dementselbe haben wir im allgemeinen Falle als statisch geschriebene Definition der spezifischen Entropie nach (I) und (II):

$$(IV) \quad ds = \frac{\sum_1^n \left(\left(\frac{\partial u}{\partial x_i} \right)_T + X_i \right) dx_i + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT}{T},$$

bzw. im speziellen Falle der zwei Variablen T und v :

$$(V) \quad ds = \frac{\left(\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right) dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT}{T},$$

die wir im vorigen Kapitel bei ausschließlich konstanter haben.

Die analytische Verwendbarkeit der zweiten Hauptformel beruht nun darauf, daß ds ein totales Differential einer reellen Zustandsfunktion ist, d. h. darauf, daß für ein totales Differential gewisse Bedingungen bestehen, die es von den allgemeinen Differentialausdrücken unterscheiden. Ganz genau so lag die Sache im zweiten Kapitel beim ersten Hauptsatz.

Führen wir diesen Gedanken zuerst für beliebig viele Variablen durch. Dann ergibt sich aus der Gl. (5):

$$\begin{aligned} d\mathfrak{L} = & \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x_i} \right)_0 dx_i + \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T} \right)_0 dT - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x_i} \right)_0 dx_i + X_i dx_i \right\} \\ & - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T} \right)_0 dT, \end{aligned}$$

und diese Formel zerfällt in die folgenden $(n-1)$ Gleichungen, weil die Größen dx_i und dT voneinander gänzlich unabhängig sind:

$$(6) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x_i} \right)_0 = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x_i} \right)_0 + X_i \right\} & (i = 1, 2, \dots, n-1), \\ \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T} \right)_0 = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T} \right)_0. \end{cases}$$

Daraus ergeben sich dann, wenn x_μ eine von x_i verschiedene der Koordinaten x_1 bis x_n bedeutet, durch konsequente Differenziation folgende Gleichungen:

$$(7) \quad \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x_i \partial x_\mu} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x_i \partial x_\mu} + \frac{\partial X_i}{\partial x_\mu} \right\} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x_\mu \partial x_i} - \frac{\partial X_\mu}{\partial x_i} \right\} \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, n \\ \mu = 1, 2, \dots, n \\ i \neq \mu \end{matrix}$$

wobei durch entsprechende Kombination dieser der ersten Gl. (6) mit der zweiten Gl. (6):

$$(8) \quad \begin{cases} \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T \partial T} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T \partial T} + \frac{\partial X_i}{\partial T} \right\} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T} \right)_0 - X_i \right\} \\ \quad = \frac{1}{T} \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T \partial T}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \end{cases}$$

Durch Auflösung derselben ergibt sich die folgende Aussage des zweiten Hauptprinzips im allgemeinen Falle:

$$(9) \quad \frac{\partial X_i}{\partial x_\mu} = \frac{\partial X_\mu}{\partial x_i} \quad \begin{matrix} i, \mu = 1, \dots, n, \\ i \neq \mu \end{matrix}$$

$$(10) \quad \frac{\partial X_i}{\partial T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x_i} \right)_0 + X_i \right\} \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Das sind $\frac{n(n+1)}{2}$ Relationen, die eine experimentelle Prüfung des zweiten Hauptprinzips gestatten.

In dem speziellen Falle einer Variablen, der aus dem allgemeinen dadurch hervorgeht, daß wir oben $X_i = p$; $x_i = n$, alle übrigen $X_\mu = x_\mu = 0$ setzen, gehen die allgemeinen Gleichungen (9) über in:

$$(11) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial n} \right)_0 = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial n} \right)_0 + p \right\}, \\ \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T} \right)_0 = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial T} \right)_0. \end{cases}$$

und durch konstantes Differenzieren folgt daraus:

$$\frac{p}{xT} = \frac{1}{T} \left[\frac{p}{xT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x \right] = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T + p \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T},$$

woraus weiter noch ergibt:

$$(28) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T + p \right\}.$$

Dieses ist die Spezialisierung der Gleichungen (16), wie sich sofort durch Vergleich ergibt; den Gleichungen (9) entspricht im Falle zweier Variablen kein Analoges; sie werden dann identisch gleich Null.

Gl. (11) ist die Aussage des zweiten Hauptsatzes für die zwei Variablen T und v ; wir werden es im folgenden hauptsächlich damit zu tun haben.

45. Der Zustand des Systems wird durch zwei Variable bestimmt.

Zunächst ergibt sich durch Kombination der Gl. (13) mit der ersten Gl. (11) die physikalische Bedeutung von $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$; erinnert man sich daran, daß $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \alpha$, der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ist, so ist auch die Bedeutung von $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x$ klargelegt, und man erhält zusammen die beiden einfachen Formeln:

$$(18) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x = \frac{p}{T}. \end{cases}$$

Von der Richtigkeit der letzteren kann man sich auch ohne Division überzeugen, indem man auf die in Gl. (1) enthaltenen Definition von dv zurückgeht. Führt man nämlich p, g bei gleichzeitig konstantem Volumen ein, so ist $dv = v, dT$, also schließlich: $dv = v \frac{dT}{T}$, woraus sich durch Division mit dT die zweite Gl. (18) ergibt.

Wenn daher v , als Funktion der Zustandsvariablen T und p , sowie die Zustandsgleichung $p = p(v, T)$ bekannt sind, kann diese Gl. (18) dazu dienen, die Entropiefunktion zu berechnen. Man findet nämlich:

$$(14) \quad ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} dp,$$

was für ein ideales Gas, für welches $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x = \frac{p}{T} \frac{1}{v}$ ist, zu dem uns schon längst bekannten Werte führt:

$$s = s_0 \log T + \frac{R}{m} \log v + \text{Const.}$$

Aber auch sonst ist Gl. (14) von erheblichem Nutzen; man kann je innerhalb kleiner Volumeneinheiten und Temperaturänderungen in jedem Falle $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x$ und α , als näherungsweise konstant betrachten und erhält

dann aus (14) angenäherte Ausdrücke für die Entropie z. B. fester und flüssiger Körper, die ausserdem von Bedeutung sind. Wir werden von dieser Möglichkeit in der Tat Gebrauch machen.

Durch partielle Differentiation der beiden Gleichungen (13) erhält man folgendermassen eine Relation, die eine experimentelle Prüfung des zweiten Hauptsatzes gestattet:

$$(15) \quad \frac{\partial c_p}{\partial T} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v.$$

Dem hier folgt z. B., daß c_p unabhängig von v ist, wenn p nur linear von der Temperatur T abhängt, wie es bei idealen Gasen, aber auch z. B. bei solchen realen Gasen der Fall ist, die dort an der Wankelverlethelbbarkeit scheitern.

Die Gl. (15) läßt sich verwenden, wenn man Gl. (13) des zweiten Kapitels auf pag. 105 heranzieht, die wir hier nochmals anführen wollen:

$$c_p - c_v = \left(\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right)^2 \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

es stellt eine einfache Folgerung des ersten Hauptsatzes dar. Durch Kombination mit (15) ergibt sich:

$$(16) \quad c_p - c_v = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T.$$

Mit Hilfe der Zustandsgleichung kann dies noch in eine etwas andere, vielleicht bequemere Form gebracht werden. Nach der Zustandsgleichung sei ja:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv,$$

wobei für $dv = 0$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Setzt man den daraus folgenden Wert von $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ in (16) ein, so folgt die äußerst anschauliche Gleichung:

$$(17) \quad c_p - c_v = - T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2.$$

In ihr ist $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ offenbar proportional dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten α der Substanz, der seiner Definition nach die Volumänderung pro Grad $\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]$, dividiert durch das Volumen v_0 bei 0°C, bedeutet; α ist also gegeben durch:

$$(18) \quad \alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p;$$

$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T$ läßt sich aus der Zustandsgleichung berechnen, und man kann sofort aussagen, daß $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T$ (stabile Zustände vorausgesetzt) notwendigerweise negative sein muß, da dem Drucksteigen mit Volumen-

veränderung vorhanden ist. Dann aber folgt aus (17), daß für jede beliebige Substanz α größer als α_0 ist, was wir bisher nur für ein ideales Gas beweisen konnten.

Auch wenn die vollständige Zustandsgleichung nicht bekannt ist, kann $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ bestimmt werden. Bezeichnet man die rein elastischen Problem, nämlich die Volumenveränderung zu bestimmen, die mit einer bestimmten Druckerhöhung verbunden ist. Dieses Problem aber haben wir im I. Bande (Kap. 13, Nr. 185) ausführlich behandelt. Der Ausdruck:

$$-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

[d. h. die relative Volumenveränderung $\left(-\frac{\partial v}{v} \right)_p$ dividiert durch die Druckerhöhung ∂p], wurde dort als „Ausdehnungskoeffizient“ bezeichnet; der entsprechende Wert ist der sog. „Kompressionsmodul“ K , für das also gilt:

$$(18) \quad K = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T.$$

Setzt man (18) und (15) in Gl. (17) ein, so resultiert:

$$\alpha_p - \alpha_v = \frac{TK}{v} \alpha_v^2 \alpha^2,$$

oder, da man für feste und flüssige Körper ungefähr $v = v_0$ setzen darf:

$$(19) \quad \alpha_p - \alpha_v = TK \alpha_v \alpha^2.$$

Nach dieser Gleichung kann die Differenz der beiden spezifischen Wärmen für jeden Körper berechnet werden, für den die elastischen Daten (Elastizitätsmodul E und Torsionsmodul μ) sowie der Ausdehnungskoeffizient bekannt sind.

Für Aluminium ist z. B. nach pag. 578 des I. Bandes:

der Elastizitätsmodul E : 7850 kg/mm²,

der Torsionsmodul μ : 3785 kg/mm².

Daraus berechnet sich der Kompressionsmodul zu: $K = 10850$ kg/mm²; ferner ist der kubische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 2,000000$, das spezifische Volumen bei 0° C: $v_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{1}{2,70}$.

Mit diesen Daten berechnet sich für Aluminium:

$$(20) \quad (\alpha_p - \alpha_v)_{Al} = 0,008 \frac{\text{grad}}{^\circ \text{C} \cdot \text{mm}^3},$$

also sehr klein. Für Quecksilber ist die Differenz erheblich größer, wegen des großen Ausdehnungskoeffizienten; für ideale Gase ist sie betragsmäßig $\frac{2}{\alpha_0}$, wie auch aus (19) folgt.

Sowohl α als auch α_p und α_v sind als unabhängige Variable zu wählen, weil diese bei experimentellen Untersuchungen nicht konstant gehalten werden können. Dann haben wir die Formel:

$$(80) \quad \left\{ \begin{aligned} d\epsilon &= \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T dp + p \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p dT + p \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned} \right.$$

oder, da dp und dT gegenseitig unabhängig voneinander sind:

$$(81) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p \right] \\ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T \right] \end{aligned} \right.$$

Eliminieren wir daraus, um zu einer zweiten Aussage zu kommen, ϵ durch konstantes Differenzieren, so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} &= \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} - \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} \right)_p + p \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} \right] \\ &= \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} + p \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p \right], \end{aligned}$$

oder:

$$(82) \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_T + p \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_T \right].$$

Bemerkung man frage, daß nach Gl. (80) des zweiten Kapitels mit (vgl. III):

$$(83) \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p = c_p \text{ ist,}$$

so gehen mit (82) und (83) die beiden Gleichungen (81) über in:

$$(84) \quad \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p &= \frac{c_p}{T}, \\ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T &= - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p, \end{aligned} \right.$$

welche die physikalische Bedeutung der partiellen Ableitungen von ϵ feststellen. Die erste ist strengstens leicht ohne Beweis schätzbare. Denn nach Definition (1) ist $d\epsilon = \frac{c_p}{T} dT$, und bei konstantem p ist $d\epsilon_p = c_p dT$, also hat man

$$d\epsilon_p = \frac{c_p dT}{T},$$

woraus durch Division mit dT sofort der angegebene Wert folgt.

Die Gl. (84) kann, wie die analoge (38) dazu dienen, ϵ zu berechnen. Man hat unmittelbar:

$$(85) \quad d\epsilon = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T dp,$$

woraus sich z. B. für ideale Gase der bekannte Wert ergibt. Das weitere kann (85) auch dazu benutzt werden, um angenäherte Werte für die Entropiefunktion zu gewinnen, wenn man c_p und das Ausdehnungskoeffizienten als konstant betrachtet. Auch darauf wollen wir noch zurückkommen.

Aus der Gl. (12) erhält man schließlich durch konstantes Differenzieren, behufs Elimination von α , die folgende Beziehung, die wieder zur Prüfung des II. Hauptsatzes dienen kann:

$$(37) \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v,$$

die ganz analog zu Gl. (15) ist. Es folgt z. B. daraus, daß, wenn α nur linear von der Temperatur abhängt, d. h. wenn der kubische Ausdehnungskoeffizient unabhängig von T ist, α , nicht von Druck abhängt. Das ist zwar bei meisten Gasen, aber z. B. nicht mehr bei solchen realen der Fall, die der van der Waalschen Gleichung gehorchen. Man sieht daher eine komplizierte Abhängigkeit, auf die wir in einem anderen Zusammenhang in der nächsten Nummer zurückkommen.

44. Energie, Enthalpie, freie Energie realer Gase.

Wir wollen nun dazu übergehen, die thermodynamischen Eigenschaften eines Gases zu bestimmen, das der van der Waalschen Gleichung

$$(38) \quad \left(p + \frac{a}{v} \right) (v - b) = \frac{R}{v} T$$

gehört. Es ist bereits im II. Kapitel mehrfach darauf hingewiesen worden, daß man das gesamte thermodynamische Verhalten eines Stoffes bestimmt, wenn man außer der Zustandsgleichung noch die Energiegleichung kennt. Denn dann kann man z. B. die adiabatische Bedingung aufstellen, das Carnotsche Kreisprozeß mit dieser Solution durchführen, das Verhalten der spezifischen Wärme feststellen, den Gay-Lussacs-Prozeß durchrechnen usw.

Es kommt also alles darauf an, die Energiegleichung eines realen Gases zu bestimmen. Dazu können wir z. B. von der in Nr. 43 mit Hilfe des II. Hauptsatzes hergeleiteten Gl. (12) ausgehen, die wir, nach $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ aufgelöst, schreiben:

$$(39) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p.$$

Die rechte Seite ist durch die van der Waalsche Zustandsgleichung (38) gegeben. Bilden wir zunächst $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, so folgt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v(v-b)};$$

also ergibt sich aus (39):

$$(40) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{RT}{v(v-b)} - \frac{RT}{v(v-b)} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2},$$

woraus durch Integration bei konstantem T folgt:

$$(41) \quad u = -\frac{a}{v} + \varphi(T),$$

wo $q(T)$ eine noch unbekannte Funktion von T bedeutet, da ja die Integration bei konstantem T vorgenommen wurde. Zu deren Bestimmung können wir aber die Zustandsgleichung der idealen Gase $p = r, T = \text{Const.}$ benutzen, da bei sehr großen Werten von r das Verhalten des realen Gases sich unbegrenzt dem des idealen nähern muß. Im unendlichen speziellen Falle muß für unendlich großen r Gl. (31) in die oben genannte Zustandsgleichung der idealen Gase übergehen. Wir haben also die Beziehung:

$$(32) \quad r_{\infty} = q(T) = c_{\infty} T = \text{Const.},$$

wo c_{∞} die spezifische Wärme bei konstantem Volumen des gasförmigen idealen Gases ist, in der das reale Gas bei unendlicher Verdünnung übergeht.

Damit ist $q(T)$ bestimmt, und daraus ergibt sich sofort für die spezifische Enthalpie eines realen Gases, das der v. d. Waalschen Gleichung gehorcht:

$$(33) \quad h = c_{\infty} T - \frac{a}{T} = \text{Const.}$$

Nun ist aber definitionsgemäß $e = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p$, was in Ansehung auf Gl. (33) ergibt:

$$e = c_{\infty}.$$

d. h. e ist auch absolute Konstante für ein der van der Waalschen Gleichung gehorchendes Gas; der Index ∞ kann daher weggelassen werden.

Hätten wir die andere Zustandsgleichung zugrunde gelegt, so würde ein entsprechend anderer Ausdruck von e gefunden werden sein. Es ist sehr wohl möglich, sich hier zu fragen, daß, wenn wir die van der Waalschen Gleichung benutzen, wir notwendigerweise zu der Zustandsgleichung (33) geführt werden. Denn ist denn auch die entz. der verwendet werden darf, da sie durch den zweiten Hauptsatz als notwendig gefordert wird.

Jetzt ist es leicht, den Wert der spezifischen Enthalpie h für das reale Gas zu bestimmen. Denn wir haben ja die Definition:

$$dh = \frac{ds + p dv}{T},$$

und das gibt, auf unseren Fall angewendet:

$$(34) \quad dh = \frac{c_{\infty} dT + \frac{a}{T^2} dv + \frac{RT}{m(b-r)} dv - \frac{a}{T^2} dv}{T} = \frac{c_{\infty}}{T} dT + \frac{R}{m(T-r)} dv,$$

wie integriert sofort liefert:

$$(35) \quad h = c_{\infty} \log T + \frac{R}{m} \log (p - \beta) + \text{Const.},$$

d. h. einen Wert, der sich nur durch das Auftreten der Größe β von dem entsprechenden für ideale Gase unterscheidet. Damit haben wir sofort die Beziehung der Adiabate; es ist ja dafür $s = \text{Const.}$, also:

$$c_v \log T + \frac{R}{m} \log (p - p_0) = \text{Const.},$$

oder:

$$(34) \quad T (p - p_0)^{\frac{R}{m c_v}} = \text{Const.},$$

wodurch die adiabatische Kurve in der T - p -Ebene charakterisiert ist. Mit Hilfe der Zustandsgleichung (32) findet man für die Gleichung dieser Kurve in der p - v -Ebene:

$$(35) \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)^{\frac{R + am_0}{m c_v}} = \text{Const.},$$

beides direkte Verallgemeinerungen der Gleichungen $p v^{\gamma} = \text{Const.}$ bzw. $p v = \text{Const.}$ für ideale Gase.

Nun die spezifischen Wärmen c_p und c_v angeht, so wurde bereits in der vorlesenden Nummer bemerkt, daß für unser reales Gas $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$, gemäß Gl. (18), d. h. c_v nicht von v abhängt. Aber wir können jetzt noch allgemeiner sagen, daß nach (32) c_v eine vollkommenste Konstante ist, und zwar die nämliche, die auch dem betreffenden idealen Gas zukommen würde, wie wir oben oben bemerkt haben. Die Einführung der van der Waalschen Zustandsgleichung an Stelle der idealen Zustandsgleichung verändert also c_v nicht. Dagegen liefert Gl. (17) für c_p den Wert:

$$c_p = c_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2,$$

was für unser Fall ergibt:

$$(36) \quad c_p = c_v + \frac{R^2 T}{m(p - p_0)} + \frac{R^2 T}{m(p - p_0)^2} + \frac{1}{m} \frac{2a(p - p_0) R}{v^2}.$$

Daß c_p als Funktion von v und T völlig bestimmt ist. Für $a = b = 0$ geht diese Gleichung natürlich in die bekannte $c_p - c_v = \frac{R}{m}$ für ideale Gase über. Die Differenz von (36) gegenüber dieser einfachen Gleichung ist im allgemeinen äußerst klein.

Es bietet nun nicht mehr die geringste Schwierigkeit, diesen vollständig bis in alle Einzelheiten berechneten Carnotschen Prozeß durchzuführen. Man überzeugt sich hierbei auch leicht, daß in der Tat der Netzarbeit derselbe ist wie bei einem idealen Gas, wie es nach dem realen Hauptgesetz aus folgt.

Wir wollen schließlich noch die spezifische freie Energie $f = u - Ts$ bilden. Dafür finden wir nach (32) und (35):

$$(37) \quad f = c_v T - \frac{a}{v} + c_v T \log T - \frac{R T}{m} \log (p - p_0) + A + B T,$$

die letzte Funktion der Temperatur ($A + B T$) bleibt dabei, wie immer, unbekannt.

42. Der Gay-Lussac'sche und der Thomson-Joule'sche Versuch mit einem realen Gas.

Es ist nun auch möglich, den in Nr. 38 beschriebenen Gay-Lussac'schen Versuch mit einem realen Gas durchführen zu berechnen. Bei demselben wird keine andere Wärme zugeführt und keine andere Arbeit geleistet. Dagegen tritt der erste Hauptsatz:

$$(40) \quad u_2 = u_1 +$$

Dieser Gleichung, die wir ja natürlich auch schon früher aus dem konstanten und tatsächlich aufgestellt haben, können wir nun jetzt ihren vollen Inhalt geben, indem wir den expliziten Ausdruck der spezifischen inneren Energie des realen Gases nach Gl. 38₂ in sie einsetzen. Dann dann erhält man:

$$c_v T_2 - \frac{a}{v_2} = c_v T_1 - \frac{a}{v_1},$$

oder:

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{c_v} \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) = - \frac{a}{c_v} \frac{1}{v_1 v_2} \Delta v,$$

oder auch:

$$(41) \quad \Delta T = - \frac{a \Delta v}{c_v v_1 v_2},$$

die für unendlich kleine Änderungen übergeht in:

$$(42) \quad \Delta T = - \frac{a \Delta v}{c_v v^2}.$$

Man übersieht zunächst aus dieser Gleichung, daß ΔT sehr kleiner als Null ist, da a , Δv , c_v , v_1 , v_2 endlich positiv sind. Es tritt also beim Gay-Lussac-Process stets eine Abkühlung ein. Nach den Zahlenwerten für a , die in Nr. 38 angegeben wurden, berechnet man, wenn die Volumensänderung des Gas gerade auf das Doppelte des ursprünglichen Volumens oder auf die Hälfte der ursprünglichen Dichte bringt, für

$$(43) \quad \begin{cases} \text{CO}_2: \Delta T = - 0,3^\circ \text{ Celsius,} \\ \text{O}_2: \Delta T = - 0,25^\circ \text{ „} \\ \text{H}_2: \Delta T = - 0,025^\circ \text{ „} \end{cases}$$

Das bestätigt noch einmal den damals gezogenen Schluß, daß die Temperaturerhöhung um so kleiner ausfällt, je mehr das Gas dem idealen Zustande sich annähert, sowie, daß für ideale Gase selbst die Temperaturänderung sich gleich Null ergeben würde. Andererseits aber sieht man auch, wie ungenügend vom experimentellen Standpunkte die Annahme von Gay-Lussac war: es hätte näherer Hinweis Temperaturmessungen bedurft, um bei seiner Annahme die obigen Temperaturänderungen — man muß betonen, daß der ganze Apparat von Wasser umgeben war! — zu konstatieren. Eine Verfeinerung der Methode war demnach unbedingt notwendig.

Gehen wir daher jetzt an, dass Thomson-Joule-Verfahren statt, den wir, wie den Gay-Lussacschen, mit der Messenarbeit angestellt denken wollen. Nach Gl. (38) des II. Kapitels auf pag. 95 haben wir also:

$$(44) \quad u_2 - u_1 = p_1 v_1 - p_2 v_2 + J$$

Man sieht bereits hier, daß der Thomson-Joule-Process theoretisch vorzüglich einfach ist; daher ist die experimentelle Methode, wie früher auseinanderzusetzen, vorzüglichlich verbessert.

Durch Einsetzen unserer Körperwerte (38) in (44) erhalten wir sofort:

$$(45) \quad c_1 T_2 - \frac{a}{\alpha_1} = c_1 T_1 + \frac{a}{\alpha_1} = p_1 v_1 - p_2 v_2,$$

wo die rechte Seite gemäß der Zustandsgleichung (38) zu bilden ist. Wir finden:

$$p_1 v_1 = \frac{\beta}{\alpha} T_1 - \frac{a}{\alpha_1} + \beta p_1 + \frac{a\beta}{\alpha_1},$$

$$p_2 v_2 = \frac{\beta}{\alpha} T_2 - \frac{a}{\alpha_2} + \beta p_2 + \frac{a\beta}{\alpha_2}.$$

Die Substitution liefert:

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = \frac{\beta}{\alpha} (T_1 - T_2) + a \left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right) + \beta (p_1 - p_2),$$

wenn das Glied mit $a\beta$, als klein von höherer Ordnung, beigelassen wird. Durch Einsetzen in (45) folgt weiter:

$$(46) \quad \left(c_1 + \frac{\beta}{\alpha} \right) (T_2 - T_1) - 3a \left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} \right) = \beta (p_1 - p_2).$$

Setzt man hier für $\frac{\beta}{\alpha}$ den Näherungswert für ideale Gase $(c_p - c_v)$, was nach dem vorher in Gl. (36) Bemerkten sehr nahe richtig ist, erweitert man ferner den Faktor $\frac{1}{\alpha}$ durch den Näherungswert $\frac{p_0}{p p_0}$, so folgt weiter:

$$c_p (T_2 - T_1) = \frac{3a p_0}{p} \left(\frac{p_0}{p_1} - \frac{p_0}{p_2} \right) + \beta (p_1 - p_2),$$

oder:

$$c_p (T_2 - T_1) = \frac{3a p_0}{p} \beta \frac{p_0}{p_1 p_2} + \beta (p_1 - p_2).$$

Da schließlich $T_2 - T_1$ sehr klein ist, kann ungenauert geschrieben werden:

$$c_p (T_2 - T_1) = \frac{3a p_0}{p^2} (p_1 - p_2) + \beta (p_1 - p_2).$$

¹⁾ Man erkennt hier sogleich, daß beim Thomson-Joule-Process gerade die in Nr. 33, Gl. (34) auf pag. 148 eingeführte Größe $J = U + pV$ (hier, auf die Messenarbeit bezogen: $J = u + pv$), d. h. die sogenannte „Enthalpie“¹⁾ konstant bleibt. Diese Gl. (44) kann offenbar geschrieben werden:

$$h_2 - h_1 = J.$$

Das gibt die weitestgehende für alle sogenannten „Dauerströmungen“.

oder endlich:

$$(47) \quad \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{1}{\alpha_p} \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial T} - \beta \right),$$

die die Temperaturänderung pro Einheits des Druckunterschiedes angibt.

Auch an dieser Formel kann man sehen, daß die Theorie des Thomson-Joule-Prozesses komplizierter ist, als die des Gay-Lussac'schen. Denn die Temperaturänderung, die bei einer Druckerniedrigung eintritt, kann positiv, Null oder negativ sein, je nachdem der Ausdruck

$$\frac{\partial \ln \alpha}{\partial T} - \beta \quad \text{ist}$$

ist. Darüber entscheidet, abgesehen von den Konstanten α und β der von der Waahe'schen Gleichung die Temperatur, bei der der Versuch angestellt wird. Man weiß jedoch, daß es für jede Substanz eine Temperatur gibt, die sogenannte „Inversionstemperatur“ T_i , für die

$$(48) \quad \frac{\partial \ln \alpha}{\partial T_i} = \beta$$

ist. Für höhere Temperaturen ($T > T_i$) tritt bei Druckerniedrigung Temperaturerhöhung, für niedrigere Temperaturen ($T < T_i$) umgekehrte Temperaturerniedrigung ein. Wir wollen die Inversionstemperaturen für die Gase CO_2 , O_2 , H_2 , für die wir den Gay-Lussac'schen Versuch berechnet haben, bestimmen. Man findet die folgenden Werte:

$$(49) \quad \left| \begin{array}{l} \text{für } \text{CO}_2: T_i = 32,6^\circ \text{ ab.} \\ \text{für } \text{O}_2: T_i = 5,8^\circ \text{ ab.} \\ \text{für } \text{H}_2: T_i = 5,8^\circ \text{ ab.} \end{array} \right.$$

Nach diesem Befunde ist zu erwarten, daß Wasserstoff sich bei gewöhnlicher Temperatur umgekehrt verhalten werde, wie CO_2 und O_2 . In der Tat beobachteten Thomson und Joule, wie schon in Nr. 26 berichtet, für Wasserstoff bei Druckerniedrigung eine geringe Temperaturerhöhung, und das weitere hat Olszewski zeigen können, daß auf -33°C , d. h. unter die Inversionstemperatur, abgekühlter Wasserstoff eine Temperaturerniedrigung erfährt, wie die CO_2 und O_2 schon bei normaler Temperatur zeigen. Qualitativ bewährt sich also die von der Waahe'schen Gleichung sehr gut, aber quantitative sind Abweichungen vorhanden, indem schon bei niedrigeren Temperaturen, als sie eben berechnet sind, Inversion eintritt. Womöglich ist jedenfalls, daß das umgekehrte Verhalten des Wasserstoffs bei normalen Temperaturen nicht auf einer besonderen Eigenschaft des Wasserstoffs beruht, die anderen Gase nicht mitteilt, sondern daß es eine allgemeine Eigenschaft aller Gase ist, die nur bei sehr verschiedenen Temperaturen auftritt. Daß überhaupt diese Komplikation gegenüber dem einfachen Ergebnis des Gay-Lussac'schen Versuches sich einstellt, beruht offenbar ausschließlich darauf, daß bei bestimmten die äußere Arbeit in Ströme

gleich $\chi_1 \chi_2$ ist, während beim Thomsen-Joule-Process die, obigen im allgemeinen kleiner Arbeit $(p_1 v_1 - p_2 v_2)$ ausfällt.

Erwarte ich obigen, daß der Thomsen-Joule-Effekt positiv ist, in den Maschinen zur Verflüssigung der Gase, z. B. der Luft und des Wasserstoffs, wie sie von Linde und Hampson angegeben sind, verwendet wird. Dabei hängt die Lage des Inversionspunktes für Wasserstoff der Densität mit sich, daß Wasserstoff mit normaler Temperatur die Maschine warmer verlassen wurde, als er hineingeführt wurde. Er befindet sich zum Ende der Verflüssigung einer vorherigen Abkühlung unter -60°C , d. h. unter dem Inversionspunkt. Genau ebenso verhält sich obigen auch Helium, dessen Verflüssigung eben deshalb solche Schwierigkeiten bereitet, weil sein Inversionspunkt etwas niedriger liegt.

48. Diffusion reiner Gase.

Es ist interessant, sich die Frage vorzulegen, wie die Diffusion zweier reiner Gase, die der von der Walschenden Gleichung gehorchen, vor sich geht, d. h. insbesondere, ob und in welchem Betrage eine Temperaturänderung dabei auftritt. Diese Frage wäre ohne weiteres zu beantworten, wenn wir im Stande wären über die Zustandsgleichung (und Energiegleichung aus dem Zustandsgleichung, Energiegleichungen der Bestandteile des Gemisches zusammenzusetzen könnten. Beim idealen Gas ist aber der Fall: es tritt in der Zustandsgleichung einfach ein molares Molekulargewicht an die Stelle des wirklichen, in der Energiegleichung die molare spezifische Wärme \bar{c}_v des Gemisches an Stelle der molaren spezifischen Wärme c_v . Es kommt nun bei realen Gasen darauf an, die von der Walschenden Konstanten β des Gemisches in gesetzmäßiger Weise aus den Konstanten α, β_1 und α_2, β_2 der Komponenten zu gewinnen.

Diese Aufgabe ist nicht allgemein gelöst. Aber nehmen wir einmal an, es sei für einen speziellen Fall gelöst, so können wir die Frage nach dem Diffusionsvorgang entsprechend beantworten.

Es seien M_1, M_2 die Massen, m_1, m_2 die Molekulargewichte, c_v, c_v die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen, V_1 und V_2 die Volumina der beiden Komponenten bei dem gemeinsamen Drucke p_0 und der gemeinsamen Temperatur T_0 . Dann lauten die Energiegleichungen vor der Mischung:

$$(20) \quad \begin{cases} C_1 = M_1 \left[c_v T_1 - \frac{\alpha_1 R_1}{V_1} \right], \\ C_2 = M_2 \left[c_v T_2 - \frac{\alpha_2 R_2}{V_2} \right]. \end{cases}$$

Nach der Mischung fällt das Mischgas von der Masse $(M_1 + M_2)$ das Volumen $(V_1 + V_2)$ bei der Temperatur T_2 aus; die molare spezifische Wärme ist $\bar{c}_v = \frac{M_1 c_{v1} + M_2 c_{v2}}{M_1 + M_2}$. Also ist die Energie \bar{U} nach der Mischung:

$$(13) \quad \dot{t} = (M_1 + M_2) \left\{ \frac{M_1 c_{p_1} + M_2 c_{p_2}}{M_1 + M_2} T_1 + \frac{w(M_1 + M_2)}{T_1 + T_2} \right\}.$$

Da nun der Wärmeflussvorgang in einem abgeschlossenen Gefäß, d. h. ohne Wärmeaustausch und ohne Arbeitsleistung vor sich geht, so muß $\dot{t} = T_1 = T_2$ sein. Nach (13) und (14) ergibt sich also:

$$(M_1 + M_2) \left\{ \frac{M_1 c_{p_1} + M_2 c_{p_2}}{M_1 + M_2} T_2 + \frac{w(M_1 + M_2)}{T_1 + T_2} \right\} = M_1 \left\{ \frac{c_{p_1} M_1}{T_1} + \frac{w_1 M_1}{T_1} \right\} \\ + M_2 \left\{ \frac{c_{p_2} M_2}{T_2} + \frac{w_2 M_2}{T_2} \right\},$$

woraus sich für die Temperaturänderung $T_2 - T_1$ die Gleichung ergibt:

$$(14) \quad T_2 - T_1 = \frac{1}{M_1 c_{p_1} + M_2 c_{p_2}} \left\{ \frac{w_1 M_1}{T_1} + \frac{w_2 M_2}{T_2} - \frac{w_1 M_1}{T_1} - \frac{w_2 M_2}{T_2} \right\}.$$

Wir wollen nunmehr durch eine Überlappvorrichtung an der Vereinigung von der Größe von $T_2 - T_1$ verschaffen, und zwar wollen wir 10 g Wasserstoff und 70 g Stickstoff zu 100 g atmosphärischer Luft zusammenmischen lassen; der Druck der beiden Gase betrage eine Atmosphäre, ihre gemeinsame Temperatur sei $T_1 = 20^\circ \text{ abs.} = 293^\circ \text{ C.}$

Nun finden sich in der Literatur für den kritischen Druck p_k und die kritische Temperatur T_k der atmosphärischen Luft nach Messungen von Olszewski folgende Werte angegeben:

$$(15) \quad T_k = 132^\circ \text{ abs.} = -140^\circ \text{ C.; } p_k = 39,9 \text{ Atm.}$$

Aus diesen Daten können wir nach den Formeln 79) des zweiten Kapitels auf pag. 120 die Konstanten δ und β der van der Waals'schen Formel für Luft berechnen:

$$(16) \quad p_k = \frac{a}{27 b^2} \cdot \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{p_k}, \quad T_k = \frac{a}{27 R} \cdot \frac{8}{3} \cdot \frac{1}{T_k},$$

wobei $a = 16,6$, dem mittleren Molekulargewichte der Luft, zu setzen ist. Man findet die folgenden, sämtlich im absoluten Maße angegebenen Werte (die entsprechenden für O_2 und N_2 sind zum Vergleich dargestellt):

	a	β
Luft	$165 \cdot 10^6$	1,25
O_2	$130 \cdot 10^6$	0,294
N_2	$160 \cdot 10^6$	1,25

Damit erhalten wir nach (14) für die Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ die folgende Gleichung:

$$4_1 (T_2 - T_1) = \left\{ \frac{165 \cdot 10^6}{\left[\frac{10}{20} + \frac{70}{20} \right]} - \frac{21^2 \cdot 125}{\left[\frac{10}{20} \right]} - \frac{70^2 \cdot 125}{\left[\frac{70}{20} \right]} \right\} \frac{10^6}{4,2 \cdot 10^6 \cdot 293 \cdot 20},$$

wo $p_k = 0,37 \cdot 4,18 \cdot 10^6 \frac{10^6}{27 \cdot 293^2}$ zu setzen ist. Dabei sind die Volumina V_1 und V_2 nach der für ideale Gase gültigen Formel berechnet:

$$T_1 = \frac{RT_1}{K} \cdot \frac{M_1}{m_1},$$

$$T_2 = \frac{RT_2}{K} \cdot \frac{M_2}{m_2},$$

oder, da hier $T_1 = 273$, $p_1 = 1$ Atmosphäre $= 10^5$ ist:

$$T_1 = \frac{8,31 \cdot 10^5 \cdot 100}{10^5} \cdot \frac{18}{29},$$

$$T_2 = \frac{8,31 \cdot 10^5 \cdot 100}{10^5} \cdot \frac{75}{29}.$$

Die Berechnung liefert den Wert:

$$(22) \quad T_2 - T_1 = -0,0008^\circ \text{ C}.$$

Die Zahl ist allerdings durchaus nicht verlässlich, da die Berechnung von 8 und 9 aus den kritischen Daten sehr ungenau ist. Die von der Clausius-Gleichung geb. oben nur angenähert und vorausgesetzt in der unkorrigierten Wiedergabe gerade der kritischen Zustände. Innerhalb viel man aus dem Ergebnis entnehmen dürfen, daß die Diffusion sehr angedehnt so vor sich geht, als ob die Gase ideal wären.

Eine andere Möglichkeit der Berechnung ist die, vom Pelté-Thomson-Effekt der Luft, Wasserstoff und Stickstoff auszugehen. Stellt man sich dabei je eine respective Formel auf, so läßt sich aus dieser, die natürlich nur einen sehr beschränkten Gültigkeitsbereich hat, eine angenäherte Zustandsgleichung gewinnen, wenn die Behandlung wieder auf die oben ständige zurückgeführt ist. Diese Berechnung sollte eigentlich bessere Resultate liefern können, da man die Diffusion bei etwa denselben Temperaturen wie den Thomson-Joule-Versuch vor sich gehen lassen kann; doch gestatten die Thomson-Joule'schen Versuche leider nicht, für D_1 und D_2 die gewünschte empirische Gleichung aufzustellen, da in wenig Versuche gemacht sind.

47. Inkompresseible feste oder flüssige Körper unter absteigendem Druck.

In erster Näherung können feste und flüssige Körper, zu deren Behandlung wir jetzt übergehen wollen, als inkompressibel betrachtet werden, d. h. ihre Dichte oder ihr spezifisches Volumen hängen gar nicht vom Druck ab. Durch diese Annahme erleichtern wir uns die Aufstellung einer angenäherten Zustandsgleichung, indem man das spezifische Volumen v nur noch von der Temperatur T abhängt. Und zwar ist bekanntlich angenähert:

$$(23) \quad v = v_0 [1 + \alpha (T - T_0)].$$

Dies ist also bereits die angenäherte Zustandsgleichung einer inkompressiblen Substanz, die jedenfalls innerhalb eines hinreichend kleinen Temperaturbereichs mit konstantem α Gültigkeit besitzt.

Wir wollen nun die zugehörige Energiegleichung bilden. Dazu schlagen wir jetzt einen etwas andern Weg ein, da hier offenbar zweckmäßiger

sind p als unabhängige Variablen genommen werden. Bekannt ist es jedoch, einen Ausdruck für die spezifische Entropie s zu finden, indem man von Gl. (56) ausgeht, auf deren Bedeutung wir schon hingewiesen haben. Wir haben also hier:

$$(57) \quad ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT = \frac{c_p}{T} dT - \alpha v_p dT,$$

woraus sich, wenn c_p und α als Konstante behandelt werden, ergibt:

$$(58) \quad s = c_p \log T - \alpha v_p p + c_1.$$

Die weitere Behandlung schließt zweckmäßig an die Verwendung des isothermischen Potentials Φ an, das für die Masseneinheit q gleichfalls werden mag. Wir haben nämlich nach (53) und (52) des dritten Kapitels auf pag. 173 die Gleichungen — alle für die Masseneinheit geschrieben —:

$$(59) \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p = - \frac{v}{T},$$

$$(60) \quad s = T \left\{ T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p + v \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T \right\},$$

$$(61) \quad s = q + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p.$$

Aus der Gl. (61) ist ersichtlich, daß es darauf ankommt, q als Funktion von T und p zu finden. Das kann auf folgendem Wege geschehen: Nach (44) und der Zustandsgleichung (56) ist:

$$(62) \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = - \frac{v}{T} = - \frac{v_0(1 + \alpha(T - T_0))}{T},$$

woraus sich durch Integration bei konstantem T folgender Wert von q ergibt, der natürlich, da die Integration bei konstantem T vollzogen wurde, eine unbekannte Funktion von T enthalten wird:

$$(63) \quad q = - \frac{v_0(1 + \alpha(T - T_0))}{T} p + f(T),$$

Nunmehr kann diese Funktion $f(T)$ in der Weise bestimmt werden, daß man mit (63) die rechte Seite der in (61) stehenden Werte von s bildet, und diesen Wert mit dem bereits bekannten aus Gl. (58) vergleicht. Es entsteht die Gleichung:

$$(64) \quad \left\{ \begin{aligned} s = c_p \log T - \alpha v_p p + c_1 &= - \frac{v_0(1 + \alpha(T - T_0))}{T} p + f(T) \\ &+ \frac{v_0(1 + \alpha(T - T_0))}{T} p + c_2 \alpha p + T f'(T). \end{aligned} \right.$$

Daraus folgt zur Bestimmung der unbekannten Funktion die Differentialgleichung:

$$(65) \quad c_p \log T + c_1 = f(T) + T f'(T) = \frac{d}{dT} [T f(T)].$$

Es durch direkte Quadratur folgt:

$$f(T) = c_p \log T - c_p + c_1 + \frac{c_2}{T}.$$

Also weiter:

$$(95) \quad f(T) = \frac{c_p}{T} - \frac{c_v}{T_0}$$

Dagegen wird das isothermale Potental der Massenelastizität φ nach (92) und (95):

$$(96) \quad \varphi = c_p \log T - \frac{R}{2} [1 + \alpha(T - T_0)] + (c_p - c_v) + \frac{c_p}{T}.$$

Eine lineare Funktion von $\frac{1}{T}$ bleibt dabei unbestimmt, wie es in der Natur der Sache liegt. Damit ist φ als Funktion von T und p bestimmt, und man erhält aus der Gl. (87) für den noch zu bildenden Wert $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p$:

$$(97) \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} + \frac{R}{2T^2} [1 + \alpha(T - T_0)] - \frac{R}{2T^2} = \frac{c_p}{T}.$$

Nunmehr kann nach (93) und (95) der Ausdruck (94) für die gesamte spezifische Energie u gebildet werden:

$$u = T \left[c_p + \frac{R}{2T} [1 + \alpha(T - T_0)] - c_v \alpha p - \frac{R \alpha (1 + \alpha(T - T_0))}{T} - \frac{c_v}{T} \right],$$

was angewendet ergibt:

$$(98) \quad u = c_p T - c_v \alpha p T - c_v.$$

Diese Gleichung stellt u als Funktion der Zustandsvariablen T und p dar, womit unser Ziel erreicht ist.

Die Zustandsgleichung (96) und die Energiegleichung (97) bestimmen nunmehr das thermodynamische Verhalten unserer Substanz, natürlich nur so weit, als eben die Näherungen Gültigkeit besitzen.

Wir könnten jetzt z. B. mit dieser Substanz einen Carnotschen Kreisprozeß vornehmen und denselben in allen Einzelheiten beschreiben, insbesondere feststellen, daß sein Wirkungsgrad derselbe ist, wie bei einem idealen Gas, wie es nach der allgemeinen Theorie sein muß. Wir wollen indessen hier nicht näher darauf eingehen, da wir dies in der nächsten Nummer tun wollen, wo wir eine kompressible Substanz untersuchen werden.

Wir wollen vielmehr hier nur einen unendlich kleinen adiabatischen Prozeß vor sich gehen lassen. Dafür ist die Entropie konstant, oder $ds = 0$. Das liefert nach (93) die Gleichung:

$$ds = 0 = \frac{c_p}{T} dT - \alpha c_v dp,$$

woraus sich für die Temperaturänderung dT bei der Druckerhöhung dp ergibt:

$$(99) \quad dT = \frac{\alpha c_v T}{c_p} dp.$$

Dennoch haben dT und dp das nämliche oder entgegengesetzte Vorzeichen, je nachdem der kubische Ausdehnungskoeffizient α positiv oder negativ ist; eine Druckerhöhung ruft gar keine Temperaturveränderung hervor, wenn $\alpha = 0$ ist.

Alle drei Fälle sind realisiert bei Wasser oberhalb, bei und unterhalb 4°C . Oberhalb ist der Ausdehnungskoeffizient positiv, unterhalb negativ, bei 4° gleich Null. Demnach hat adiabatische Kompression des Wassers oberhalb 4° Erwärmung, unterhalb Abkühlung zur Folge, bei 4° mit keiner Änderung auf.

Für Wasser ist bei 4° besonders einfach $c_p = 1$ und $c_v = 1$; also

$$dT = \kappa T dp.$$

Bei 4° und 4°C besitzt das Wasser die Ausdehnungskoeffizienten α und

$$\beta^{\circ}: \alpha = -0,000016,$$

$$\beta^{\circ}: \alpha = -0,000016,$$

Dringen wir ergo sich bei 100 Atmosphären Druckänderung der Temperaturänderung $dT = \mp 0,00^{\circ}\text{C}$, also außerordentlich klein. (Vgl. 2) an durch Versuche von Hagen und Wallmuth bestätigt worden.)

Ergibt man die auch ohne jede Spezialisierung aus dem allgemeinen Ausdruck für α ableiten können, der in (1) (2) gegeben ist, für eine adiabatische Änderung einer ganz beliebigen Substanz ist das auch:

$$\frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dp = 0,$$

die bei Beachtung der Definition der betreffenden Ausdehnungskoeffizienten mit (70) völlig identisch ist. Quasiatisch heißt sich der Inhalt von (1), (2), den man nunmehr die „Thermische Formel“ nennt, so ausprechen:

„Körper, die sich beim Erwärmen ausdehnen, kühlen sich bei adiabatischer Kompression, und umgekehrt.“

Bei dieser Gelegenheit mag ein einfacher Zahlenvergleich zur Veranschaulichung eines festen Körpers angebracht werden. Nach (1), (2) erhalten wir den folgenden Näherungswert für die Kompression:

$$(71) \quad v = c_p \log T - \alpha c_p p + \text{Const.}$$

Auf zwei Zustände, die durch die Indizes (1) und (2) charakterisiert werden, angewandt:

$$v_2 - v_1 = c_p \log \frac{T_2}{T_1} - \alpha c_p (p_2 - p_1).$$

Nehmen wir z. B. 1 g Kupfen, das erste Mal bei 0°C unter Atmosphärendruck, das zweite Mal bei 100°C , beim Drucke von 2 Atmosphären. Die notwendigen Daten sind:

$$c_p = 0,094 \frac{\text{cal}}{\text{gr}^{\circ}\text{C}},$$

$$T_1 = 273^{\circ} \text{ abs.}, \quad T_2 = 373^{\circ} \text{ abs.},$$

$$\alpha = \frac{1}{v_0} = \frac{1}{8,9},$$

$$\alpha = 0,0001122,$$

Damit ergibt sich die Entropieänderung in beiden Zuständen:

$$s_2 - s_1 \approx 1,35 \cdot 10^6 \left[\frac{298}{27^2} - \frac{298}{27^2} \right] = 0,02 \left[\frac{298}{27^2} - \frac{298}{27^2} \right].$$

Das zweite Glied in (77) ist übrigens unter den vorliegenden Bedingungen von sehr geringem Einfluß.

44. Kompressible (Gas- oder flüssige) Körper unter allseitigem Druck.

Um die vorstehenden Betrachtungen zu verallgemeinern, wollen wir jetzt den Körper auch als kompressibel ansehen, d. h. sein spezifisches Volumen v soll Funktion von T und p sein. Dann haben wir allgemein:

$$(73) \quad dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT.$$

Nun ist aber $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \alpha$ der kubische Ausdehnungskoeffizient, ferner, was wir schon in Nr. 43 bemerkt, $-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{K}$, d. h. gleich dem umgekehrten Werte des Kompressibilitätskoeffizienten K . Wir können also unter Einführung von α und K schreiben:

$$(74) \quad dv = -\frac{v}{K} dp + \alpha v dT,$$

wobei wir im ersten Glied v durch das konstante v_0 ersetzt haben, was zulässig ist, da v nur sehr wenig vom Druck abhängt. Die Integration liefert also die Zustandsgleichung:

$$(75) \quad v = -\frac{v_0}{K} p + v_0 \alpha T + \text{const.} = v_0 \left[1 - \frac{p}{K} + \alpha (T - T_0) \right],$$

wenn die Konstante so bestimmt wird, daß bei $p = 0$ und $T = T_0$ das spezifische Volumen $v = v_0$ wird. Gl. (75) ist eine direkte Verallgemeinerung von Gl. (58) für den inkompressiblen Körper.

Auf dem nämlichen Wege wie in der vorigen Nummer erhalten wir auch die angenäherte Energiegleichung:

$$(76) \quad u = c_v T = c_v \alpha p T + \frac{v_0 p^2}{2K} - c_v T_0,$$

die sich durch das dritte Glied von der entsprechenden Gl. (59) unterscheidet und mit $K = \infty$ in sie übergeht, wie es auch sein muß.

Daraus findet man für das isotherm-isobare Potential ϕ pro Masseneinheit:

$$(77) \quad \phi = c_p \log T - \frac{v_0 \alpha}{p} [1 + \alpha (T - T_0)] + \frac{v_0 p^2}{2K} + \left[(c_p - c_v) + \frac{v_0}{T} \right].$$

Mit diesem Körper wollen wir nun einen Carnotischen Kreisprozeß durchrechnen. Die beiden Reservoire mögen die Temperaturen T_1 und T_2 haben. Allgemein haben wir nach dem ersten Hauptsatz die $-d'q_1 + d'q_2$ also hier:

$$(78) \quad \left\{ \begin{aligned} & c_p dT - c_v \alpha p dT - c_v \alpha T dp + \frac{v_0}{2} p dp = d'q_1 + d'q_2 \\ & = d'q_2 + \frac{v_0}{2} p dp - c_v \alpha p dT. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung werden wir zunächst auf den isothermen Teil an, der den Körper von dem Zustande (T_1, p_1) in den Zustand (T_1, p_2) bringt. Dafür ist wegen $dT = 0$:

$$-v_1 \times T_1 dp + \frac{1}{K} p dp = d\eta_1 + d\alpha_1 = d\eta_1 - \frac{1}{K} p dp,$$

also:

$$d\eta_1 = -v_1 \times T_1 dp,$$

also:

$$(76) \quad \begin{cases} \eta_1 = -v_1 \times T_1 (p_1 - p_2); & \text{isotherm-ideal} \\ \alpha_1 = -\int p dv = -\frac{1}{2K} (p_1^2 - p_2^2). \end{cases}$$

Die anschließende adiabatische Aufheizung bringt den Körper auf den Zustand (T_2, p_2) ; hier ist $d\eta = 0$, also:

$$d\alpha_1 = d\eta,$$

mithin nach (33):

$$(77) \quad \begin{cases} \alpha_2 = \alpha_1(T_2, p_2) = \alpha_1(T_1, p_2) = v_2 (T_2 - T_1) - v_1 \times (p_1 T_2 - p_2 T_1) \\ \quad + \frac{1}{2K} (p_1^2 - p_2^2). \end{cases}$$

Jetzt folgt eine isotherme Kompression bis zum Punkte (T_2, p_1) , während der die Wärme q_2 aufgenommen und die Arbeit α_2 geleistet wird. Man findet, analog zu (76):

$$(78) \quad \begin{cases} \eta_2 = -v_2 \times T_2 (p_1 - p_2); \\ \alpha_2 = -\int p dv = -\frac{1}{2K} (p_1^2 - p_2^2). \end{cases}$$

Endlich erfolgt eine adiabatische Kompression, die den Körper in den Anfangszustand zurückführt, ohne Wärmeaufnahme, aber mit Arbeitsleistung α_3 :

$$(79) \quad \begin{cases} \alpha_3 = \alpha_1(T_1, p_1) - \alpha_2(T_2, p_1) = v_2 (T_1 - T_2) - v_1 \times (p_1 T_1 - p_2 T_2) \\ \quad + \frac{1}{2K} (p_1^2 - p_2^2). \end{cases}$$

Man überzeugt sich leicht, daß $q_1 + q_2 = -(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)$, wie es für einen Kreisprozeß der Fall sein muß. Ferner findet man für den Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{A + A_0}{Q} = \frac{v_1 \times (T_1(p_1 - p_2) + T_2(p_2 - p_1))}{v_1 \times (T_1(p_1 - p_2))} = 1 + \frac{T_2}{T_1} \frac{p_2 - p_1}{p_1 - p_2}.$$

Dieser Ausdruck kann noch umgestellt werden durch Benutzung der Tatsache, daß die Zustände (T_1, p_1) und (T_2, p_2) einerseits, (T_2, p_1) und (T_1, p_2) andererseits durch einen adiabatischen Prozeß voneinander hervorgehen. Dafür ergibt sich nach dem allgemeinen Energieprinzip (77):

$$c_p dT - v_1 \times T dp = 0,$$

sich nach Ersetzen mit T und Integration:

$$\text{oder} \quad c_p \log T - c_v \log p = \text{const.}$$

Die Euler'sche Beziehung, wie es die allgemeine Theorie verlangt und man sich leicht durch direkte Berechnung überzeugt, die spezifische Entropie e unserer Körper, die ja für einen adiabatischen Prozess konstant ist, drücken wir nun die obige Forderung zum Ausdruck, so ist:

$$c_p \log T_1 - c_v \log p_1 = c_p \log T_2 - c_v \log p_2,$$

$$c_p \log T_1 - c_v \log p_1 = c_p \log T_2 - c_v \log p_2,$$

woraus folgt:

$$c_p \log (p_1 - p_2) = c_p \log \frac{T_1}{T_2} = c_v \log (p_1 - p_2),$$

also:

$$p_1 - p_2 = p_1 - p_2,$$

oder:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} = 1.$$

Damit wird der Wirkungsgrad η :

$$\text{denn} \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

wie es die allgemeine Theorie verlangt.

Auf die auseinandergehende Art kann man auch leicht den Fall behandeln, daß ein Zylinder, z. B. ein Metallrohr, einem longitudinalen Zuge unterworfen ist: es teilt dann statt des Kompressionsmoduls K der Elastizitätsmodul E auf, statt des Volumens v_0 des Quaders die Länge l_0 des Drahtes. Die genaue Ausführung kann dem Leser überlassen bleiben.

Zweites Kapitel.

Physikalisch heterogene Systeme.

41. Formulierung der Grundgleichungen.

In diesem Kapitel wollen wir uns mit Systemen beschäftigen, die physikalisch nicht einheitlich homogen sind. Darunter fallen sowohl einstufige einstufige Substanzen, wie z. B. H_2O in verschiedenen Aggregatzuständen (Eis, flüssiges Wasser, Wasserdampf), als auch chemisch verschiedene Substanzen, die miteinander Reaktionen eingehen; die verschiedenen Stoffe können gleichzeitig in dem drei Aggregatzuständen vorhanden sein, und es handelt sich gerade um die Frage, unter welchen Bedingungen sie in den verschiedenen Zuständen nebeneinander im Gleichgewicht existieren können. Auch die oben erwähnten Probleme des Verdampfens, Schmelzens, Siedens etc. können als Gleichgewichtsprobleme angesehen werden; wir können ja z. B. die Frage stellen: Wann sind Wasser und Wasserdampf miteinander im Gleichgewicht? Wann sind alle drei Aggregatzustände miteinander im Gleichgewicht usw. Es ist klar, daß bei diesen Fragen die in Nummer 40 behandelten thermodynamischen Gruppen die ausschlaggebende Rolle spielen werden.

Bevor wir versuchen an dieser Art der Behandlung heranzutreten, d. h. uns lediglich auf die allgemeinen thermodynamischen Bedingungen einzulassen, wollen wir die Vorgänge bei Änderung des Aggregatzustandes nach einer etwas anderen Methode behandeln, die von Clausius herrührt. Dabei wird mehr Nachdruck auf die Veränderung der Aggregatzustände, als auf das Gleichgewicht derselben nebenstehenden gelegt.

Wir gehen zunächst davon aus, die beiden Hauptätze in die geeignete Form zu bringen, die eine möglichst direkte Anwendung auf unser Problem gestattet. Für eine unendlich kleine reversible Änderung haben wir — alles auf die Masseneinheit bezogen — die beiden Aussagen:

$$(1) \quad d\epsilon = d\epsilon_g - p \cdot d\epsilon,$$

$$(2) \quad d\epsilon = -\frac{dQ}{T},$$

wobei $d\epsilon_g$ eine unendlich ungenau bestimmte Wärmemenge bedeutet. Schon früher, in den Nummern 39 und 40, ist nachdrücklich gemacht worden, wie die Aussagen der beiden Hauptsätze zu verwenden sind: sowohl $d\epsilon_g$, als auch $d\epsilon = -p \cdot d\epsilon$ müssen als kleine Funktionen der Differentialen der

Koordinaten ausgedrückt werden. Dann sind die zwei dx totale Differenziale, d. h. es existieren gewisse Bedingungen zwischen den Koordinaten- und Koordinatendifferenziale, und das eben sind die Aussagen der beiden Hauptsätze.

Wir spezialisieren die allgemeine Formulierung hier kurzweil, als wir für das eine der beiden Variablen die absolute Temperatur wählen; die andere lassen wir zunächst unbestimmt und nennen sie vorläufig x . Dann lauten wir der Reihe nach:

$$(1) \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x dT,$$

$$(2) \quad d^2x = x_2 dT + x_1 dT,$$

$$(3) \quad dx = -p dT = -p \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_x dT - p \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_x dT,$$

$$(4) \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x dT.$$

Setzen wir diese Ausdrücke in die Gleichungen (1) und (2) ein, so folgen die Beziehungen:

$$(7) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x = x_2 - p \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_x,$$

$$(8) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x = x_1 - p \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_x,$$

$$(9) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x = \frac{1}{T},$$

$$(10) \quad \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x = \frac{1}{T}.$$

Durch kreuzweise Differenziation von (7) und (8), bzw. (9) und (10) zur Elimination von x und x ergibt sich weiter:

$$(11) \quad \frac{\partial x}{\partial T} - \frac{\partial x}{\partial T} = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_x - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_x,$$

als Aussage des ersten Hauptsatzes:

$$(12) \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right) = 0$$

als Aussage des zweiten Hauptsatzes. Durch Ausföhrung der Differentiationen wird die letzte Gleichung zu:

$$(13) \quad \frac{\partial x}{\partial T} - \frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}.$$

Koeffizient man dies mit Gl. (11), so folgt als Aussage beider Hauptsätze die Beziehung:

$$(14) \quad -\frac{1}{T^2} = \frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial x}{\partial T} - \frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial x}{\partial T}.$$

Wir wollen nun etwas näher auf die Bedeutung der Größen x_2 und x_1 eingehen, die durch Gl. (4) definiert sind.

Wir können, indem wir durch den Index T oder t andeuten, daß diese Variable konstant gehalten werden soll, die Gl. (4) in folgende zwei zerlegen:

$$(4a) \quad \begin{cases} d^2 q_1 = q_1 dT, \\ d^2 q_2 = q_2 dT. \end{cases}$$

Daraus ist sofort ersichtlich, daß q_2 von der Dimension und dem Charakter einer spezifischen Wärme ist. Nun können wir bereits früher betont, daß es für jeden Stoff möglich ist, unendlich viele spezifischen Wärmen zu definieren, je nach dem Prozesse, den man mit dem Körper ausführt. q_2 ist offenbar die spezifische Wärme bei konstantem p , wie wir kurz sagen können: eine durch die Verallgemeinerung der Begriffe c_p und c_v , sowie der spezifischen Wärme γ bei den adiabatischen polytropischen Prozessen.

q_1 dagegen ist von ganz anderer Beschaffenheit. Während die Wärmemenge q_1 dem Körper zugeführt wird, ändert sich die Temperatur T desselben definitionsgemäß nicht. Solche Erscheinungen beobachtet man gerade bei Änderungen des Aggregatzustandes, z. B. beim Schmelzen oder Verdampfen: führt man Eis von 273° ab, Wärme zu, so bleibt die Temperatur konstant, und es geht eine bestimmte Menge K_m in Wasser von derselben Temperatur über. Diese Art von Wärme nannte man früher — die Bezeichnung stammt auch aus der Zeit der Stofftheorie der Wärme — „latente Wärme“; es war dies gewissermaßen eine Art Ansatz, um das Verbindende von Wärme mit der Stofftheorie herstellen zu machen. Von heutigen Standpunkte paßt die Bezeichnung nicht mehr, da die Grundgröße völlig verändert ist, es hat sich über einsetzt, und es wollen auch wir es beibehalten.

Wir haben also als Ergebnis unserer Betrachtung, daß q_2 von Charakter einer spezifischen Wärme, q_1 von dem einer „latenten Wärme“ oder genauer, einer „latenten Umwandlungswärme“ ist. Um die physikalische Natur der beiden Größen auch in der Bezeichnung hervorzuheben zu lassen, wollen wir q_2 durch den schon bei den polytropischen Prozessen verwandten Buchstaben γ , q_1 durch l bezeichnen. Der erste Buchstabe deutet auf spezifische Wärme hin, die wir sonst durch den dritten Buchstaben des lateinischen Alphabets bezeichnen, der zweite auf das Wort „latent“. In dieser Schreibweise haben wir die Gleichungen:

$$(5) \quad \frac{\partial \gamma}{\partial T} = \frac{\partial l}{\partial p} = \frac{\partial \gamma}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\partial p}{\partial T}.$$

$$(6) \quad \frac{\partial \gamma}{\partial T} = \frac{\partial l}{\partial T} = -\frac{l}{T}.$$

$$(7) \quad -\frac{l}{T} = \frac{\partial \gamma}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\partial p}{\partial T}.$$

63. Anwendung auf den Verdampfungsprozeß.

Bevor wir zur Anwendung dieser Gleichungen auf den Verdampfungsprozeß übergehen, wollen wir eine durchgehende Benennung abstimmen:

ihren Akzente wegen der Aggregatzustände voneinander unterscheiden, und zwar bezeichnet ein dritter Akzent den freien, zwei Akzente den flüssigen, drei Akzente den gasförmigen Aggregatzustand. Andererseits zeigen andere Doppelakzente (1, 2), (2, 3), (3, 2), (2, 1) usw. solche Grade bezeichnend, die sich auf den Übergang von einem Aggregatzustand zum anderen beziehen. Gingenfaller wären hier auch ohne Indizes, doch läßt sich diese Schreibweise nicht bequem darstellen.

Nun wir ein Gas — wir betrachten stets die Wasserstoff — unterhalb der kritischen Temperatur einem immer stärkeren Drucke aussetzen, so kommt, wie wir in Nummer 25 dargelegt haben, schließlich ein Druck, bei dem das bis dahin homogene System sich unregelmäßig in zwei Teile spaltet, einen flüssigen und einen dampfförmigen. Bezeichnen wir das spezifische Volumen des letzteren, aus Flüssigkeit und Dampf zusammengesetzten Zustandes im Mittel mit v , das der gasförmigen Komponente mit v'' , das der flüssigen mit v' , die Masse des gasförmigen Bestandtheils mit z , so daß die Masse der Flüssigkeit $(1 - z)$ wird, so haben wir zunächst die Beziehung:

$$(10) \quad v = v''(1 - z) + v'z.$$

Die hier eingeführte Größe z wollen wir als zweite Variable neben T in die Gleichungen der vorigen Nummer einführen. Zunächst handelt es sich umzufragen, ob dies zulässig ist, d. h. ob man T beliebig variiren kann, ohne daß z sich ändert. Das ist nun aber tatsächlich der Fall. Nehmen wir ein aus Dampf und Flüssigkeit bestehendes inhomogenes System, und stellen wir uns vor, daß wir solche Druck- und Temperaturbedingungen gewählt haben, daß gerade der Bruchtheil z gasförmig, der Rest $(1 - z)$ flüssig ist. Jetzt ändern wir die Temperatur, erhöhen sie beliebigsehr, dann wird zwar bei konstantem Drucke z sich ändern, nämlich größer werden, aber eine Douberhöhung, die uns ja freilich, verkleinert z , also kann ich durch geeignete Druckänderung stets Temperaturänderung z konstant halten. Auch umgekehrt kann ich z durch Volumenänderung beliebig variiren lassen, wobei T konstant bleibt; das ist ja gerade der Vorgang, den wir einkalten, wenn wir auf einer Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur von großen zu kleinen Volumina hinfahren und das Gas mehr oder minder vollständig verflüssigen. Kurz: das Resultat der obigen Überlegung ist, daß wir in der That z neben T als unabhängige Variable benutzen können; dabei ist der Druck so zu wählen, daß er stets gleich dem des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur ist. Mit andern Worten heißt dies, daß der Druck des gesättigten Dampfes eine völlig bestimmte Funktion der Temperatur T allein ist und nicht etwa von z abhängt. Auch in der Gl. (9) sind v' und v'' , die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf, lediglich Funktionen von T ; von Druck

hängen sie bei konstantem T gar nicht ab, da Druckänderung lediglich die Mengen l und $l' = l'$ verschiebt.

Wir wählen jetzt zunächst in (1), (1') die obigen Pot-energien einführen. Es ist offenbar:

$$(1'') \quad \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_p = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_T = \frac{d\mathcal{P}}{dT},$$

wobei wir jetzt gerade Differentialquotienten p -abzulesen haben, da p nur von T abhängt. Ferner ist nach Gl. (14):

$$(1''') \quad \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_l = r'' - r'.$$

Mit (1'') und (1''') wird demgemäß die Gl. (1') zu:

$$(2) \quad l = T \frac{d\mathcal{P}}{dT} \cdot r'' - r'.$$

Es handelt sich jetzt darum, den gemeinsamen Charakter von l (bzw. l_{ges}). Nach Gl. (1a) ist $l = q_1$ definiert durch:

$$d'q_1 = l' dT.$$

Es ist, wie oben festgestellt, die Wärme, die der untersuchten Teil ausgetauscht werden muß, um den Zustand l auf $l + dT$ zu vergrößern, d. h. um die Menge dT aus dem flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand überzuführen. l , also was wir jetzt in Anbetracht unserer oben eingeschalteten Betrachtungsweise schreiben wollen, l_{fl} ist demgemäß die Wärmemenge, die dem System zugeführt werden muß, um ein Mol der Flüssigkeit zu verdampfen, d. h. l_{fl} ist die „Verdampfungswärme“. Schreiben wir jetzt statt p entsprechend p_{fl} oder p_{ges} , um anzudeuten, daß $p_{\text{fl}} = p_{\text{ges}}$ der Verdampfungsdruck ist, d. h. der momentanen hydrostatische Druck, unter dem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht nebeneinander bestehen, setzen wir dieses $T = T_{\text{fl}} = T_{\text{ges}}$, so geht Gl. (2) über in die folgende:

$$(2') \quad l_{\text{fl}} = T_{\text{fl}} \frac{d'p_{\text{fl}}}{dT_{\text{fl}}} (r'' - r').$$

Gl. (2') ist zuerst von Clapeyron aus der Carnotschen Theorie abgeleitet, dann aber von Clausius zuerst streng bewiesen worden und wird deshalb gewöhnlich als die „Clausius-Clapeyronsche Gleichung“ bezeichnet.

Diese Relation drückt die Verdampfungswärme l_{fl} aus durch die Verdampfungs (Siede-) Temperatur T_{fl} , den Temperaturgradienten $\frac{d'p_{\text{fl}}}{dT_{\text{fl}}}$, den Dampfdruck p_{fl} und die spezifischen Volumina r'' und r' nach und vor der Verdampfung. Sie kann also, wenn $\frac{d'p_{\text{fl}}}{dT_{\text{fl}}}$ tabellarisch oder formelmäßig selbst r'' und r' bekannt ist, dann daraus, zu jeder Temperatur die Verdampfungswärme zu berechnen. Umgekehrt kann man

$\frac{d\rho_{\text{ges}}}{dT_{\text{ges}}}$ darstellen, wenn l_{ges} , r'' , r' als Funktionen der Temperatur betrachtet sind.

Die unmittelbar wichtigste Anwendung und Prüfung der Gl. (22) — das ist natürlich eine Probe auf die Richtigkeit des zweiten Hauptgesetzes — machen wir für die Verdampfung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen. Wir beschreiben die Messungsergebnisse für l_{ges} von Regnault mit denen für $\frac{d\rho_{\text{ges}}}{dT_{\text{ges}}}$ und $(r'' - r')$ von Kachibsch, Linds und Klebe.¹⁾ In der folgenden Tabelle, die der Arbeit der genannten Autoren entnommen ist, sind in der ersten Spalte die absoluten Temperaturen, in der zweiten (l_{ges}) nach Regnault, in der dritten ($r'' - r'$) eingetragen. In der vierten Spalte stehen die Werte (l_{ges}) unter Benutzung der von Kachibsch, Linds und Klebe gemessenen Werte von $\frac{d\rho_{\text{ges}}}{dT_{\text{ges}}}$. Es sei bemerkt, was man an der Tabelle leicht bestätigt, daß r'' sehr viel größer als r' ist, so daß für letzteres einmal statt der Näherungswert 1 benutzt und zweites Jeter sogar häufig selbst r'' verwendet werden darf.

T_{ges}	l_{ges} nach Regn.	r'' in $\frac{\text{mm}}{^\circ\text{C}}$	l_{ges} nach Kachibsch	Δl in l_{ges}
273° abs.	598,79	1814	598,5	— 0,40
303	598,45	1811	598,6	— 0,49
333	598,39	1808	598,8	— 0,51
353	598,13	1806	598,7	— 0,79
373	597,98	1803	591,8	— 0,68
403	598,79	1801	594,8	— 0,60
433	599,58	1813	597,8	— 0,68
463	599,59	1813	599,3	+ 0,02

Die maximalen Abweichungen bleiben, wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt, unterhalb 1%, was als eine vollständige Bestätigung der Clausius'schen Gleichung (22) betrachtet werden muß, da Regnault's Messungen mit einem durchschnittlichen Fehler in der Größenordnung von einem Prozent behaftet sind. Henning²⁾ hat 1906 die Genauigkeit der Messung von l_{ges} bei $l_{\text{ges}}^{\text{ges}}$ gegeben; sein Wert für 273° abs. ist 598,26 cal, was ziemlich mit der Rechnung (598,5 cal) übereinstimmt.

In anderer Weise hat Bertrand Gl. (22) der Prüfung unterzogen. Man kann, wie schon oben bemerkt, in dieser Gleichung anstatt r'' gegen r'' vernaehlässigen. Also ist schliesslich, wenn wir gleichzeitig durch T_{ges} r'' dividieren:

¹⁾ Kachibsch, Linds und Klebe: Die thermischen Eigenschaften des gesättigten und überhitzten Wasserdampfes zwischen 100° und 180° C. (Mitteilungen über Forschungsergebnisse, herausgeg. v. P. v. Dr. J. D. L. L. L., Heft 24, Berlin 1904, S. 104, pag. 10.)

²⁾ P. Henning, Ann. d. Phys. 31, pag. 464, 1906.

$$\frac{1}{p_{\text{ges}}^2} \frac{dp_{\text{ges}}}{dT_{\text{ges}}} = T_{\text{ges}} \frac{d p_{\text{ges}}}{p_{\text{ges}}^2 dT_{\text{ges}}}.$$

oder:

$$(33) \quad \frac{d}{dT_{\text{ges}}} (\log p_{\text{ges}}) = \frac{1}{T_{\text{ges}}} \frac{1}{p_{\text{ges}}}.$$

Kann man nun den rechts stehenden Ausdruck als Funktion von T_{ges} empirisch darstellen, so gewinnt man durch eine Quadratur (das Integral der die Dampfspannung p_{ges} als Funktion der Temperatur, die man beobachtet) mit den Messungen verglichen werden kann.

Für i_{ges} ist die folgende Näherungsformel nach HENRIEIS bewiesen:

$$i_{\text{ges}} = 180,00 - 0,004 (170 - T_{\text{ges}})^2,$$

d. h. eine Darstellung von der Form:

$$i_{\text{ges}} = \alpha - \beta T_{\text{ges}}.$$

Ferner kann man nach den Messungen von HENRIEIS bei Überdampf innerhalb nicht zu weiter Grenzen setzen:

$$p_{\text{ges}} = R(T_{\text{ges}} + \mu),$$

wo R und μ Konstanten sind. Durch wird Gl. (33):

$$\frac{d}{dT_{\text{ges}}} (\log p_{\text{ges}}) = \frac{1 - \beta T_{\text{ges}}}{RT_{\text{ges}}(T_{\text{ges}} + \mu)},$$

oder, nach Partialbruchzerlegung, wenn γ und δ neue Konstanten sind:

$$\frac{d}{dT_{\text{ges}}} (\log p_{\text{ges}}) = \frac{\gamma}{T_{\text{ges}}} + \frac{\delta}{T_{\text{ges}} + \mu},$$

woraus schließlich für den Dampfdruck p_{ges} als Funktion von T_{ges} sich die Form ergibt:

$$(34) \quad p_{\text{ges}} = \frac{e^{\gamma T_{\text{ges}}}}{(T_{\text{ges}} + \mu)^{\delta}}.$$

Diese Gleichung hat BERTRAND mit den Messungen HENRIEIS in stichlicher Übereinstimmung gefunden. Nützlich hat diese Gleichung nur beschränkte Bedeutung; daß sie hier angeführt wurde, hat nur den Zweck, zu zeigen, wie man sich in praktischen Fällen angenäherte Gleichungen zur Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Formel verschaffen kann. Eine weitere interessante Näherung liefern wir hier noch an. Für hohe Temperaturen, d. h. für niedrige Dampfdrücke, kann man angenähert annehmen, daß v'' der Zustandsgleichung GREGG-GASE genügt:

$v'' = \frac{RT}{p_{\text{ges}}}$; damit gilt (32) über in:

$$i_{\text{ges}} = \frac{RT_{\text{ges}}}{p_{\text{ges}}} \frac{dp_{\text{ges}}}{dT_{\text{ges}}} \frac{1}{T_{\text{ges}}}.$$

woraus wieder v'' neben v''' vernachlässigt werden ist. Daraus folgt weiter:

$$(35a) \quad \log p_{\text{ges}} = \frac{m}{T} \int \frac{1}{p_{\text{ges}}^2} dT_{\text{ges}}.$$

Für ganz kleine Intervalle kann man hier h_{22} sogar als konstant betrachten, für größere eine geeignete empirische Formel benutzen. —

Wir wollen annehmen, dass abgesehen, die zweite der uns von den beiden Hauptzuständen gebildeten Gleichungen, nämlich (16), auf Wasserdampf auszuwenden. Wir haben bereits in der vorhergehenden Nummer festgestellt, daß γ die (mittlere) spezifische Wärme des inhomogenen Systems bei konstantem p ist. Wir wollen uns nun im einzelnen klar machen, was dies bedeutet.

Unser System besteht aus $(1 - \beta)$ Gramm Flüssigkeit und β Gramm Dampf, der mit seiner Flüssigkeit bei der Temperatur $T = T_{22}$ im Gleichgewicht ist. Jetzt will man dem System Wärme zugeführt werden, so daß die Temperatur auf $T_{22} + dT_{22}$ steigt und gleichzeitig β konstant bleibt, d. h. die Massen Dampf und Flüssigkeit unverändert bleiben. Folglich ist zunächst ohne Rücksicht auf die Konstanz von β Wärme zu, so daß T_{22} auf $T_{22} + dT_{22}$ steigt, so wird im allgemeinen Flüssigkeit verdampfen, also β zunehmen. Um β wieder auf den alten Wert zu bringen, d. h. es konstant konstant zu halten, müssen wir also gleichzeitig eine adiabatische Kompression vornehmen, die natürlich mit weiterer Temperaturerhöhung verbunden ist. Um also unsere Temperatur $T_{22} + dT_{22}$ wiederherzustellen, müssen wir jetzt Wärme abziehen, und es ist a priori nicht ersichtlich, ob diese letztere Wärmefreisetzung kleiner, größer oder gleich dem zuerst zugeführten Quantum ist. Diese gesamte (zu- und abgeführte) Menge von Wärme, dividiert durch dT_{22} , ergibt uns die spezifische Wärme γ bei konstantem p . Sie verteilt sich auf Flüssigkeit und Dampf; denn wenn die spezifische Wärme der Flüssigkeit unter der Bedingung $p = \text{const.}$ c_1 genannt wird, die des Dampfes c_2 , so ist offenbar:

$$(22) \quad \gamma = (1 - \beta) c_1 + \beta c_2.$$

c_1 ist nicht wirklich verschieden von der gewöhnlichen spezifischen Wärme ($c_{p,1}$) der Flüssigkeit bei konstantem Druck, die von Drucke hauptsächlich nur sehr wenig abhängt. Über c_2 dagegen ist von vornherein nichts auszusagen. c_2 wird von Clausius, von dem diese ganze Betrachtung herrührt, „spezifische Wärme des gesättigten Dampfes“ genannt, und allgemein nach einem Vorgehens durch h bezeichnet. Wir haben also statt (22):

$$(23a) \quad \gamma = (1 - \beta) c_{p,1} + \beta h.$$

Deshalb folgt aus Gl. (16) die Beziehung, da $\frac{dp}{dT} = 1 - (c_{p,1}/h)$ ist:

$$(23) \quad h = c_{p,1} + \frac{P_{22}}{P_{22}^2} - \frac{h_{22}}{T_{22}}.$$

Man sieht aus dieser Gleichung, daß in der Tat $h > c_{p,1}$ sein kann.

Für Wasser ist nach den obigen Angaben von Henning:

$$\frac{h_0}{T_0} = \frac{981,0}{T_0} = 2,2066.$$

trieren daraus durch Differenzieren:

$$\frac{dP}{dT} = -0,204,$$

Daraus ergibt sich nach (35) für Wasserdampf:

$$(25) \quad k = (r_{\text{damp}} - \frac{704,4}{T_{\text{sat}}})$$

oder, da $(r_{\text{damp}}$ vom Werte 1 nicht wesentlich verschieden ist:

$$(26) \quad k = 1 - \frac{704,4}{T_{\text{sat}}}$$

Daraus ergibt sich z. B. für $T = 373^{\circ} \text{ abs.}$, d. h. dem Siedepunkt des Wassers bei normalem Druck:

$$k_{373} = -1,88.$$

Mit steigender Temperatur nimmt k zu, um bei $T_{\text{sat}} = 704,4^{\circ} \text{ abs.}$ den Wert Null zu passieren, und bei noch höherer Temperatur positiv zu werden.

Dadurch ist folgendes thermodynamische Verhalten des Wasserdampfes bedingt: Wenn man gesättigten Wasserdampf von etwa 120°C adiabatisch komprimiert, so tritt nicht etwa, wie man zunächst erwarten sollte, infolge der Volumverkleinerung Kondensation ein, sondern die gleichzeitige Temperaturerhöhung ist so stark, daß der Dampf ungesättigt wird, also sogar „Überschuss“ besitzt. Denn da $k < 0$ ist, muß man hier, um den Dampf im Zustande der Sättigung zu erhalten, Wasser zuführen. Vor Abführung derselben muß der Dampf daher „überhitzt“ oder „gesättigt oder überhitzt“ sein. Umgekehrt tritt natürlich isotherme Dilatation des Kondensates hervor. Oberhalb 704° abs. kehrt sich das Verhalten des Wasserdampfes um: bei dieser Temperatur ist der Wasserdampf bei Kompression und Dilatation gesättigt.

Bei tieferen Temperaturen zeigen analoges Verhalten z. B. Chlorformdampf, der oberhalb $198,5^{\circ} \text{C}$, Benzoldampf, der oberhalb 190°C positive Werte von k aufweist; Äthyläther hat schon bei Raumtemperatur positiven k . Insbesondere haben Hirtz und Caron bei Chlorformdampf von $198,5^{\circ}$ konstatiert, daß weder Kompression noch Dilatation des Sättigungszustand des Dampfes änderte. —

Nunmehr können wir auch die weitere Frage beantworten, die wir bei Untersuchung der von der Maxwell'schen Gleichung in Nummer 26 offen lassen mußten.

In Fig. 25 bedeute die Kurve eine Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur. Von großen Werten v und kleinen p ausgehend, gelangt man durch isotherme Drucksteigerung bis zu einem Punkte A , bei dem partielle Kondensation eintritt und der Zustand der Substanz danach durch die beiden Zustandspunkte A (Gas) und B (Flüssigkeit) dargestellt wird, so lange, bis alles kondensiert ist. Die Frage war nun

Wie groß ist bei einer gegebenen Temperatur der Verdampfungsdruck p_{sat} ? Oder, positiv gesprochen: auf welches horizontales Niveau liegen bei gegebener Isotherme die beiden Zustandspunkte A und B ? Mit Hilfe der beiden Hauptsätze läßt sich folgendes aussagen: Wir denken uns mit der Masseneinheit des Gases einen isothermen, reversiblen Kreisprozeß ausgeführt, der die Schaltung zuerst auf dem Wege $A B C D E$

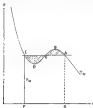


Fig. 33.

(d. h. langs der theoretischen Isotherme) von A nach B führt, dann auf der horizontalen Geraden BCA (d. h. auf dem realen Wege, unter dem konstanten Verdampfungsdruck p_{sat}) nach A zurück, d. h. wieder in den Anfangszustand. Nach dem zweiten Hauptsatz ist für diesen Kreisprozeß:

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

also, da T konstant ist, $\sum \delta Q = 0$. Dann aber folgt aus dem ersten Hauptsatz, daß $\sum \delta A = 0$, d. h. daß die auf dem Hinwege nach B aufgewendete Arbeit a_1 , absolut genommen, gerade so groß ist, wie die auf dem Rückwege abgegebene Arbeit a_2 . Oder: Gehe ich einmal auf der theoretischen Isotherme von A nach B , ein zweites Mal auf dem realen Wege unter dem konstanten Verdampfungsdruck p_{sat} , so muß auf beiden Wegen die nämliche Arbeit geleistet werden, d. h. $a_1 = a_2$. In einer Gleichung läßt sich dies folgendermaßen ausdrücken: Da die Arbeit pro Masseneinheit von der Form $\int p \, dv$ ist, so ist die langs der theoretischen Isotherme unter

dem variablen Drucke p geleistete Arbeit a_1 gleich $\int_A^B p \, dv$. Dagegen

ist die Arbeit α_1 endlich gleich $p_{22}(v'' - v')$. Möchten haben wir die Gleichung:

$$(10) \quad p_{22}(v'' - v') = \int_{v'}^{v''} p \, dv.$$

α_1 wird nun geometrisch dargestellt durch den Inhalt der von $AECDFG$ in Fig. 25 begrenzten Fläche α_1 dagegen durch den Flächeninhalt $AECFG$. Das obige Gleichung läßt sich also geometrisch dahin interpretieren, daß die beiden genannten Flächenstücke gleich sein müssen. Das heißt aber nichts anderes, als daß das unterhalb der Kurve AEC liegende Stück der v -Achsenregion gleich dem oberhalb liegenden Stücke ist; diese beiden Stücke sind in der Figur schraffiert. Man muß also bei gegebener Bestimmung des Druckes $p = p_{22} = \text{const.}$ so wählen, daß diese Bedingung erfüllt wird. Das hier wiedergegebene Resultat ruht von Maxwell her, nach dem es auch wohl „Maxwellsche Regel“ genannt wird. Unabwähig haben es die Clausius und Planck gefunden.

31. Die Theorie des Sättigungspunktes.

Wir haben in der vorhergehenden Nummer mehrfach für das Gesetz, das den Druck p_{22} des gesättigten Dampfes mit der Verdampfungswärme T_{22} verbindet, angenäherte Formeln abgeleitet und benutzt.

Es ist indessen wichtig — wenn auch nur ganz in bescheidenem Grade, praktisch wenig im Betracht kommt — zu bemerken, daß der Zusammenhang zwischen p_{22} und T_{22} nicht einfach angeben läßt, wenn eine Zustandsgleichung bekannt ist, die außer dem dampfvermischen auch den flüssigen Zustand umfaßt. Eine solche ist die folgende, welche von uns verwendet von der Walsche Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{R}{T}.$$

Nun brauchen wir nur zum Ausdruck zu bringen, was z. B. in der Figur 25 deutlich hervortritt, daß der Druck der Flüssigkeit gleich ist demjenigen des gesättigten Dampfes, der mit demselben im Gleichgewicht steht. Um diese beiden Drücke, die wir bisher durch den gemeinschaftlichen Buchstaben p_{22} (oder p_{22}) bezeichnet haben, unterscheiden zu können, wollen wir p_{22} als den Druck des Dampfes allein, p_{22} als den der Flüssigkeit allein bezeichnen, wobei also jedesmal der letzte Index mit dem des Aggregatzustandes übereinstimmt. Dann haben wir:

$$(31) \quad p_{22} = p_{22}.$$

Darin ist für p_{22} und p_{22} der Wert zu setzen, der sich aus der von der Walschen Gleichung ergibt; in p_{22} ist für v der Wert v'' zu setzen, d. h. der Wert des spezifischen Volumens des gesättigten Dampfes, in p_{22}

gegeben r'' , das spezifische Volumen der Flüssigkeit. Daraus folgt aus (27) die Beziehung:

$$(28) \quad \frac{RT}{v(r'' - p)} + \frac{p}{r''} = \frac{RT}{v(r'' - p)} + \frac{p}{r''} (= p_{fl} = p_{ad}).$$

Zu dieser Gleichung kommt eine zweite, die wir erhalten, indem wir in (27) ebenfalls die von der Waalschen Gleichung erhaltenen, wobei zu beachten ist, daß das links stehende Integral isotherm umkehrbar ist. Man erhält nämlich:

$$\frac{RT}{v} \int_{r''}^{\infty} \frac{dr}{r^2(r - p)} + p \int_{r''}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \left(\frac{RT}{v} \frac{RT}{r^2(r - p)} + \frac{p}{r} \right) \cdot r'' + c(r'').$$

Die Ausdehnung der linken Seite ergibt:

$$(29) \quad \frac{RT}{v} \ln \left(\frac{r'' - p}{r''} \right) + p \left(\frac{1}{r''} - \frac{1}{r'} \right) = \frac{RT}{v} \ln \left(\frac{r'' - p}{r''} \right) + p \frac{r'' - r'}{r'' r'}.$$

Aus (31) folgt:

$$(30) \quad \frac{RT}{v} p = v(r'' - p)(r'' - r') + p(r' + r'').$$

In (32) drücken wir $\ln \left(\frac{r'' - p}{r''} \right)$ aus; das gibt zunächst:

$$\ln \frac{r'' - p}{r''} = \frac{v(r'' - p)(r'' - r')}{RT} + \frac{r'' - r'}{r''}.$$

Einsetzt man darin $\frac{RT}{v}$ durch den aus (31) folgenden Wert (30), so erhält man:

$$(34) \quad \ln \frac{r'' - p}{r''} = (1 - r') \frac{v(r'' - r')}{r''(r'' - p)(r'' + r')} + \frac{r'' - r'}{r''}.$$

Die Gleichungen (30) und (34) stellen nun zwei Relationen dar, die die drei Größen r' , r'' und T_{fl} miteinander verbinden; wir können also zwei von ihnen durch die dritte ausdrücken, also etwa r' und r'' durch T_{fl} . Nimmt man dann schließlich noch die Gl. (31)

$$(35) \quad p_{fl} = \frac{RT}{v(r'' - p)} + \frac{p}{r''}$$

hinzu, indem man darin r'' durch einen neuen unabhängigen Wert als Funktion von T_{fl} darstellt, so liefert diese letzte Gleichung den Sättigungsdruck p_{fl} als Funktion der Temperatur T_{fl} , was wir gerade haben wollen.

Man kann also auf diese Weise das exakte Gesetz des Dampfdruckes finden, wenn man die exakte Zustandsgleichung besitzt. Eine solche ist nun allerdings die von der Waalschen nicht, und die Annäherung zeigt erhebliche Abweichungen vom Experiment. Indessen sind wir ja nicht an die von der Waalschen Gleichung gebunden. Clausius z. B. hat eine allgemeinere Zustandsgleichung vorgeschlagen:

$$(36) \quad p = \frac{R}{v} \frac{T}{T - a} - \frac{c}{v(v + b)},$$

Es ist ihren drei Konstanten α , β , γ nach den Beobachtungen erheblich besser anpaß als die von der Wiedemann-Planck¹⁾ her deshalb die Clausius-Gleichung aufgrund gelegt und die ohne Berichtigung für Kohlenwasser durchgeführt, mit den Beobachtungen von Andrews verglichen und recht gute Übereinstimmung erhalten. Wir versuchen nicht weiter auf die etwas unstatistische Berichtigung einzugehen, sondern zeigen

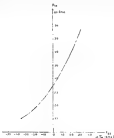


Fig. 28.

die Übereinstimmung durch die Fig. 28, in der die ausgezogene Kurve die nach der Theorie gebildete Sättigungskurve darstellt, während die Punkte die von Andrews gemessenen Werte bedeuten; ab Abscissen sind die Temperaturen in gewöhnlichen Celsius-Graden, ab Ordinaten die Drücke in Atmosphären aufgetragen.

Die Betrachtung der Gleichungen zeigt, daß die Berechnung der zusammengehörigen Werte von p_m und T_m nicht gerade einfach ist. Deshalb kommt diesem Formeln für die Punkte keine Bedeutung zu. Von prinzipieller Wichtigkeit dagegen ist die Einsicht in den theoretischen Zusammenhang, worwegen wir auf diese Frage eingegangen sind.

Es ist übrigens klar, daß damit auch der Wert des Druckexponenten

$\frac{dp}{dT_m}$ für alle Werte von T_m theoretisch bestimmt ist, und daß man somit

¹⁾ Planck, *Wied. Ann.* 23, pag. 226, 1884.

alle Indizes beschränkt, die nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung zur Beschreibung der Verdampfungsgerade l_{12} erforderlich wurden; wir gewinnen mit anderen Worten eine Darstellung von l_{12} als Funktion der Siedetemperatur T_{12} . Vergleichen wir einige Werte, die Planck für Kohlenwasser berechnet hat, mit den Messungen von Cailliery und Mathias, Lesclapart finden:

bei -35°C	$l_{12} = 72,58 \text{ cal}$
0 „	56,25 „
+ 5,5 „	54,75 „
+ 52,84 „	41,90 „
59,85 „	14,40 „
89,60 „	2,75 „

Dagegen hat Planck theoretisch folgende Werte:

bei -17°C	$l_{12} = 64,4 \text{ cal}$
- 8,8 „	74,7 „
- 0,5 „	60,5 „
+ 3,8 „	55,8 „
+ 10,5 „	53,5 „
21,5 „	50,0 „
39,8 „	12,8 „
60,7 „	4,2 „

Die Werte zeigen, wenigstens der Größenordnung und dem Gange nach eine höchst überraschende, im allgemeinen sind allerdings die theoretischen Werte zu hoch gegenüber der Beobachtung. Die Abweichung ist, obwohl nicht Beobachtungsfehler vorliegen sollten, auf Bestehen der Zustandsgleichung zu schließen, die eben nur annähernd gültig ist und natürlich bei sehr hohen Temperaturen versagt.

Grundsätzlich ist die hier dargestellte Methode auch dazu brauchbar, die Abhängigkeit des Schmelzdruckes und des Sublimationsdruckes von der Temperatur zu liefern, wenn einmal eine Zustandsgleichung gefunden wäre, die alle drei Aggregatzustände umfaßt.

§2. Anwendung der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung auf das Schmelzen und Sublimieren.

Die Bedeutung der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung (12) ist mit ihrer Anwendung auf den Verdampfungsprozeß nicht erschöpft. Vielmehr lassen die strukturellen Betrachtungen offenbar auch für das Schmelzen und Sublimieren, wobei l_{12} bzw. l_{13} an die Stelle von l_{12} , T_{12} und T_{13} an die Stelle von T_{12} bzw. treten. l_{12} ist demgemäß als Schmelzwärme, l_{13} als Sublimationswärme zu bezeichnen.

Der Gl. (12) für die Verdampfungsgerade treten also die beiden folgenden vor:

$$(85) \quad T_{\text{Sch}} = T_{\text{Sch}} \frac{dP_{\text{Sch}}}{dT_{\text{Sch}}} (t'' - t') \quad \text{(Schmelzen)},$$

$$(86) \quad T_{\text{Sch}} = T_{\text{Sch}} \frac{dP_{\text{Sch}}}{dT_{\text{Sch}}} (t' - t'') \quad \text{(Erfrieren)}.$$

Betrachten wir zunächst (85). Die wichtigste Forderung, die aus ihr zu sehen ist, ist die, daß der Schmelzpunkt T_{Sch} vom Druck abhängt. Ders. wir können (85) so schreiben:

$$(87a) \quad \frac{dT_{\text{Sch}}}{dP_{\text{Sch}}} = T_{\text{Sch}} \left(\frac{t''}{t'} - 1 \right).$$

Und zwar sieht man, daß Drucksteigerung eine Erhöhung der Schmelztemperatur erzeugt, wenn $t'' > t'$, eine Erniedrigung dagegen, wenn $t'' < t'$ ist. Letzterer Fall tritt bekanntlich beim Wasser auf, das beim Gefrieren eine Volumenzunahme von P_{Sch} erfährt. Es ist also für Wasser von 0 Grad Celsius zu setzen:

$$t'' = 1 \frac{100}{9}^{\circ}\text{C.},$$

$$t' = 1,00 \frac{100}{9}^{\circ}\text{C.}$$

Ferner ist die Schmelzwärme 80 cal. also in absoluten Einheiten $80 \cdot 4,19 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gr}^{\circ}}$, so daß wir erhalten:

$$\frac{dT_{\text{Sch}}}{dP_{\text{Sch}}} = - \frac{80 \cdot 4,19}{100 \cdot 1,00 \cdot 10^7} \quad \text{grad cm}^2 \text{ dyn}^{-1}.$$

Diese Gleichung gibt die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von Wasser von absoluter Druckhöhe, d. h. pro Dync auf dem Quadratcentimeter. Um die Umrechnung pro Atmosphäre zu erhalten, hat man nur 101325° zu multiplizieren, also:

$$\frac{dT_{\text{Sch}}}{dP_{\text{Sch}}} = - \frac{80 \cdot 4,19 \cdot 101325}{100 \cdot 4,19 \cdot 10^7} = - 0,0075 \frac{\text{grad}}{\text{atm}}.$$

d. h. durch Erhöhung des Druckes um 1 Atmosphäre sinkt der Schmelztemperatur um 0,0075 Grad, d. h. die von 0 Grad C. wird durch Druck vermindert. Dies ist durch Versuche von William Thomson¹⁾ bestätigt worden, dessen Bruder James Thomson²⁾ diese Folgerung sogar (abgesehen von der alten Carnotschen Theorie) gezogen hatte. Thomson fand bei seinen Versuchen:

Für eine Drucksteigerung um 8,1 atm eine Schmelztemperaturerniedrigung von 0,0609° C.,

Für eine Drucksteigerung um 10,8 atm eine Schmelztemperaturerniedrigung von 0,1304° C.,

¹⁾ W. Thomson, Phil. Mag. 35, 1868; Poggend. Ann. 39, 1869, am besprochenen Paper, vol. 3, pag. 1863.

²⁾ James Thomson, Transactions of the Roy. Soc. of Edinburgh, 2. Ser. 1861; abgedruckt in W. Thomsons Papers, vol. 3, pag. 556ff.

Die erste Messung lieferte $\frac{dP}{dT} = -0,0053^\circ$, die zweite $-0,0073^\circ$, also eine ganz gute glatte Bestätigung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung. Späterhin hat Mouton durch ein elegantes qualitatives Verfahren gezeigt, daß Eis bei sehr hohen Drucken selbst mehrere Grade unter Null flüssig wird. Bringt man umgekehrt Wasser von beliebiger Temperatur ins Vakuum, d. h. hält man durch fortwährendes Pumpen den Druck darauf sehr klein, so muß wegen der fortschreitenden Verdampfung das Wasser sich immer mehr abkühlen; sobald die Temperatur $+0,073^\circ$ erreicht ist, muß das Wasser gefrieren.

Im Gegensatz zu Wasser muß auch bei Substanzen, die sich beim Erhitzen auszuweiten, der Schmelzpunkt bei Druckerhöhung erhalten. Diese Folgerung ist ebenfalls bestätigt worden. Mouton hat z. B. für Paraffin, das zu dieser Klasse gehört, gefunden:

Druck Atm	Schmelzpunkt $^\circ\text{C}$
1	48,3
50	49,0
100	49,5

Wir wenden jetzt die auf den Fall der Sublimation an und wollen

hier wieder den Temperaturkoeffizienten $\frac{dP}{dT}$ des Sublimationsdruckes der Eis von Null Grad berechnen. Dazu setzen wir zunächst die Sublimationswärme des Eises bei 0 Grad kennen. Diese setzt sich offenbar additiv aus der Schmelzwärme L_m und der Verdampfungswärme L_v bei 0 Grad zusammen, wie durch eine einfache Anwendung des ersten Hauptsatzes folgt: einmal sublimieren man die Substanz bei 0 Grad, ein zweites Mal schmilzt man erst und verdampft dann, so daß derselbe Endzustand erreicht wird. Da auch der Anfangszustand der gleiche war und in beiden Fällen die gleiche äußere Arbeit geleistet wird, ist auch die in beiden Fällen zugeführte Wärmemenge dieselbe, was zu berechnen war. Die Verdampfungswärme bei 0 Grad ist nach der in Nr. 59 angegebenen Formel von Clausius 559 cal; gefunden wurde experimentell der Wert 624 cal, was innerhalb der Fehlergrenze des 1%) damit übereinstimmt; wir rechnen mit dem experimentellen Wert weiter. Die Schmelzwärme L_m beträgt 79 cal. Also ist die Sublimationswärme im absoluten Maße gleich $624 + 79 = 703$ cal. Das spezifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes beträgt bei 0 Grad Celsius $v'' = 0,00000306$ cc/cm³; dieser Wert ergibt sich, wenn man wie früher begründet, für Wasserdampf die ideale Gasgleichung als gültig annimmt, setzt man darin den Sublimationsdruck des Wasserdampfes bei 0 Grad C gleich 0,45 mm Hg, so folgt der angegebene Wert. Der Betrag von v' kann schon diesem großen Werte von v'' vernachlässigt werden. Es folgt schließlich:

p_{fl} also größer als p_{fl} sei. Dann mußte offenbar, im Gleichgewicht unter diesen Umständen zwischen Dampf und fester Substanz nicht bestehen kann, Dampf sich verflüchtigen, d. h. die Masse der festen Substanz zunehmen, während gleichzeitig Flüssigkeit verdunstet mußte, um den Dampfdruck konstant gleich p_{fl} zu erhalten, d. h. es wurde kein Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Aggregatzustande existieren, was der Voraussetzung widerspricht, daß wir uns in einem Punkte der Siedekurve befinden. Es muß also tatsächlich für die Siedetemperatur $p_{\text{fl}} = p_{\text{fl}} = p_{\text{fl}}$ sein.

Wir kommen also zu dem Resultat, daß es für jede einheitliche Substanz eine ganz bestimmte Temperatur und einen ganz bestimmten Druck gibt, für die alle drei Aggregatzustände nebeneinander im Gleichgewicht bestehen können. Dieser Punkt, d. h. dieses Wertepaar von T und p , wird der „Tripelpunkt“ der betreffenden Substanz genannt.

Durch die drei Kurven $p_{\text{fl}}(T)$, $p_{\text{fl}}(T)$, $p_{\text{fl}}(T)$ wird das p - T -Diagramm in drei Felder geteilt, von denen je eines einem Aggregatzustand entspricht. Wir wollen uns an der Hand der folgenden Fig. 28 klar machen, wie diese Einteilung der Felder zu den Aggregatzuständen bestimmt wird.

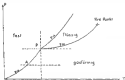


Fig. 28.

Es bezeichne in Fig. 28 P den Tripelpunkt; von ihm geht zunächst die Sublimationskurve $p_{\text{fl}}(T)$ aus, die im Koordinatenursprungspunkte endet, da erst für $T = 0$ der Sublimationsdruck (schmelzwärme) verschwindet. Jedem Punkte derselben entspricht ein Gleichgewichtszustand zwischen fester und gasförmiger Substanz. Wenn wir von einem Punkte dieser Sublimationskurve „fest-gasförmig“ ausgehen, der etwa durch A auf der Sublimationskurve repräsentiert wird, so können wir der Substanz einen bei konstantem Druck Wärme zuführen. Der ganze Vorgang muß sich dann auf der durch A gehenden Horizontalen abspielen, die in Fig. 28 gestrichelt ist. Zunächst wird der Feststand so lange dauernd durch A

dargestellt, bei alle feste Substanz sublimiert ist; sobald nun noch gasförmige Substanz vorhanden ist, steigt die Temperatur, und der dem Zustand entsprechende Punkt bewegt sich auf der genannten Sublimationskurve nach rechts. Dementsprechend ist das Gebiet rechts von der Sublimationskurve dem gasförmigen, links davon dem festen Zustande zuzurechnen. In denselben Weise zeigt man, daß das zwischen p_0 und p_0 liegende Feld dem flüssigen Aggregatzustande entspricht. Dementsprechend sind in der Fig. 18 entsprechende Beziehungen in die einzelnen Teilgebiete eingetragen.

Die Kurve p_0 geht nur bis zum kritischen Punkte, an dem der Gas- \rightarrow -flüssig-Zustand kontinuierlich in den gasförmigen übergeht. Ob es bei der Schmelzkurve auch ein Ende in einem kritischen Punkte gibt, in dem fest- und flüssiger Zustand ineinander stetig übergehen, ist ausschließlich von einigen Ausnahmefällen zu sagen (Flamank), von anderen besprochen (Tammann). Im letzteren Falle würde die p_0 -Kurve bis ins Unendliche verlaufen.

Wie man sieht, haben wir in Fig. 18 die Schmelzkurve so eingetragen, daß steigender Druck eine Erhöhung der Schmelztemperatur entspricht, d. h. daß $\alpha' > \alpha'$ ist, wie es bei den meisten Substanzen der Fall ist. Für Wasser ist aber $\alpha' < \alpha'$, und für eine solche Substanz würde das p - T -Diagramm folgende Gestalt annehmen müssen (Fig. 19).

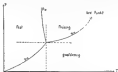


Fig. 19.

Zwischen den durch Figg. 18 und 19 dargestellten zwei Fällen besteht bezüglich gewisser Folgerungen ein Unterschied, der klar wird, wenn man durch den Tripelpunkt die Kurven $p = \text{const.}$ und $T = \text{const.}$ zieht, die in den Figg. 18 und 19 punktiert eingetragen sind. Man erkennt, daß in Fig. 18 die dem Tripelpunkte entsprechenden Werte von T und p die höchsten Werte sind, bei denen überhaupt die Flüssigkeit noch existieren kann. Denn die beiden Geraden fallen nämlich außerhalb des Flüssigkeitsgebietes, mit dem sie nur den Tripelpunkt gemeinsam haben. Anders in Fig. 19. Hier ist die dem Tripelpunkt entsprechende Temperatur die höchste,

bei der festen Substanz existieren kann, da die betreffende vertikale Gerade ganz außerhalb des festem Zustandsgebietes verläuft, während andererseits über dem Tripelpunkt entsprechende Druckwert wieder der höchste ist, bei dem noch Flüssigkeit existieren kann. Dieser Fall liegt bei Wasser vor; wir können also sagen, daß die höchste Temperatur, bei der Eis existieren kann, der des Tripelpunktes ist.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Temperatur des Tripelpunktes für Wasser aus den bereits für Wasser angegebenen Daten zu bestimmen. Es ist von vornherein klar, daß die Temperatur 0 Grad Celsius nicht die des Tripelpunktes sein kann. Denn für diese Temperatur beträgt der Siedepunkt p_{12} gerade 1 Atm., während der Verdampfungsdruck $p_{23} = 4.58 \text{ mm Hg}$ ist. Für die Temperatur des Tripelpunktes müssen also die Druckwerte identisch werden. Berücksichtigt man nun, daß der Siededruck mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar um 28 mm Hg für eine Temperaturerhöhung um 0.0075° , so sieht man, daß bei der Temperatur von 0.0075°C die Werte p_{12} und p_{23} einander schon sehr nahe liegen müssen. Denn der Siededruck p_{12} muß nahezu gleich Null sein, der Verdampfungsdruck ist noch nahezu 4.58 mm, da für diesen die kleine Temperaturerhöhung von wenigen Tausendstel Grad mehr ausreicht. Da nun der Siededrucktemperatur gegen Druckänderung sehr unempfindlich ist, so ist klar, daß nur noch eine sehr kleine Temperaturerhöhung, die nach Schätzungenetw. Grad schätz. rang. notwendig ist, um beide Drücke gänzlich zusammenfallen zu lassen. Mit hinreichender Genauigkeit können wir also als Temperatur des Tripelpunktes für Wasser den Wert $+0.0075^\circ$ annehmen. Dieser Temperatur ist nach dem vorigen Gegebenen die höchste, die Eis existieren kann. Die Werte t' , t'' , t''' , T und p am Tripelpunkte heißen die „Fundamentaleigenschaften“ der Substanz. Sie sind für Wasser mit folgender Annäherung:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} t' = 1.67 \frac{\text{min}}{\text{sec}}, \quad t'' = 1 \frac{\text{min}}{\text{sec}}, \quad t''' = 280000 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}, \\ p = p_{12} = p_{23} = p_{31} = 4.58 \text{ mm Hg}, \\ T = T_{12} = T_{23} = T_{31} = 273.15^\circ \text{ abs.} \end{array} \right.$$

Entsprechend der am Anfang der vorigen Nummer gemachten Bemerkung verläuft die Kurve des Siededruckes im Tripelpunkte steiler als die des Verdampfungsdruckes.

Als Beispiel einer Substanz, die sich gemäß der Fig. 29 verhält, wählen wir Kohlendioxid. Nach den Beobachtungen von Zeeleny und Smith⁴⁾, sowie von Tammann⁵⁾ ist der Tripelpunkt des Kohlendioxids charakterisiert durch die Angaben:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} T = T_{12} = T_{23} = T_{31} = 31.6^\circ \text{ abs.} = -58.4^\circ \text{ C}, \\ p = p_{12} = p_{23} = p_{31} = 5.11 \text{ Atm.} \end{array} \right.$$

⁴⁾ Zeeleny und Smith, *Physik. Zeitschrift*, 7, pag. 876, 1908.

⁵⁾ Tammann, *Wied. Anz.*, 68, pag. 375, 1905.

Die Werte der spezifischen Volumina v' , v'' , v''' für den Tripelpunkt sind nicht genau bekannt. In der folgenden Tabelle sind die Daten für die Verdampfungsphase und die Sublimationskurve nach Zehner und Smith, die Schmelzkurve nach Tammann auszugewiesen wiedergegeben.²⁾

Temperatur in Celsiusgraden	Dampfdruck P_D in Atmosphären	Schmelzdruck P_S in Atmosphären	Sublimations-dr. P_{SD} in Atmosphären	Bemerkungen
- 31°	77			ist Punkt
- 22,2	65,18			
- 18,6	53,77			
- 15,4	45,76			
- 10,8		2000		
- 5,5		2200		
- 2,1	32,76			
- 4,3		2000		
- 13,2	23,66			
- 18,6		2200		
- 22,2	19,72			
- 23,6		2000		
- 25,6		1200		
- 27,6	14,21			
- 28,6		1000		
- 32,2	9,68			
- 37,4		200		
- 37,6	8,73			
- 38,4	8,11	5,51	2,11	Tripelpunkt
- 44,0	14,35+		4,40	
- 45,3	13,94			
- 51,0			1,50	
- 56,0			1,00	
- 60,0			0,50	
- 74,0			0,10	

Aus diesen Daten ist das folgende p - T -Diagramm des CO_2 konstruiert worden (Fig. 80); es liefert eine vollständige Übersicht über das thermodynamische Verhalten dieser Substanz. Am einfachsten zu verstehen sind natürlich die Prozesse bei konstantem Volumen und bei konstanter Temperatur. Besonders bemerkenswert wird die Lage des Tripelpunkts bei $- 38,4^\circ \text{C}$ und 5,51 Atm. Druck liegt, ist es aussergewöhnlich, auch bei noch so starker Temperaturerhöhung, bei Atmosphärendruck CO_2 zu verdampfen.

Denn das in Fig. 80 zu sehende Hochstadium $p = 1$ Atm. verläuft ganz im festen und gasförmigen Zustandsgebiet; bei 1 Atm. Druck kann

²⁾ Nach Tammann gibt es mehrere Modifikationen fester CO_2 , denn jeder eine besondere Schmelzkurve (und Sublimationskurve) aufweist. Die im folgenden gegebenen Angaben beziehen sich auf CO_2 I.

CO_2 tritt ein nur fest oder gasförmig auf. Welchen der beiden Zustände sie bildet, hängt von der Temperatur ab. So verhält es sich z. B., daß man aus dem Kohlenwasserstoffen, die CO_2 bei hohem Druck bei Zimmertemperatur flüssig erhalten, durch Entspannung auf Atmosphärendruck zuerst gasförmige CO_2 erhält, die fest wird, weil die Abkühlung bei der Entspannung so groß ist, daß man im p - T -Diagramm in das Gebiet des festen Zustandes hineinkommt. Und wenn zuerst feste CO_2 bei Atmosphärendruck die Temperatur $-78,8^\circ\text{C}$ an, weil bei dieser Temperatur der Sublimationsdruck gerade 1 Atm. beträgt.

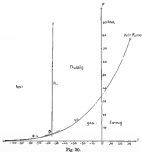


Fig. 20.

Geht man bei $-78,8^\circ\text{C}$ mit dem Druck in die Höhe, wobei man die Temperatur konstant hält, so bleibt man wieder stets im festen Zustandsgebiet und gelangt nie in das flüssige Gebiet hinein (bei Wasser würde dies der Fall sein, da bei diesem der Schmelzpunkt durch Druck erniedrigt wird). Das entspricht eben dem Salze, daß unterhalb der Temperatur $-56,4^\circ\text{C}$ des Tripelpunktes Kohlenstoffs durch keinen noch so hohen Druck verflüssigt werden kann.

In dieser Weise kann man, von einem beliebigen Zustande des CO_2 ausgehend, das Resultat jeden beliebigen Prozesses angeben.

Es muß übrigens darauf hingewiesen werden, daß die Figg. 28 und 29 in einer Hinsicht nicht vollständig sind: sie enthalten nur die stabilen Zustände, und alle unsere Behauptungen über die Existenzmöglichkeiten der verschiedenen Aggregatzustände sind durch diesen Zustand einzuschränken.

In Wirklichkeit lassen sich neben diesen Zuständen noch andere, „labile“ oder „metastabile“ vorfinden. Z. B. ist es bekannt, daß flüssiges Wasser bei Atmosphärendruck über 100° hinaus erhitzt werden kann („Überhitzung“), z. B. bis 104° , um eine Zahl zu nennen. Der Punkt ($p = 1$ atm., $T = 373^{\circ}$ abs.) liegt aber im pT -Diagramm des Wassers im Dampfgebiet: gleichwohl können wir dort flüssiges Wasser haben. Ebenso können wir bei Atmosphärendruck Wasser unter 0° C abkühlen, ohne daß Gefrieren eintritt, unter geeigneten Bedingungen bis -10° . Dieser Punkt ($p = 1$ atm., $T = 273^{\circ}$) liegt ganz im festen Zustandsgebiet. In diesem Falle haben wir eine „Unterkühlung“ vor uns.

Ebenso ist es möglich, die Dampfdruckkurve unterhalb des Siedepunktes fortzusetzen; z. B. sind in der obigen Tabelle für CO_2 die Dampfdruckkurven für flüssiges CO_2 nach unterhalb $-31,1^{\circ}$ angegeben; da sind in der Tabelle eingeklammert, um sie von den stabilen, nicht unterkühlten Zuständen zu unterscheiden. Diese Zustände gehen bei kleinen Erschütterungen, Berührung der unterkühlten Flüssigkeit mit etwas festem Substanz usw. sofort in die stabilen Zustände über, die in der Figg. 28 bis 29 eingezeichnet sind. Es ist aber daran festzuhalten, daß es durchaus mögliche Zustände sind, die sich — im Falle des reinen Hauptstoffs — von dem stabilen lediglich durch einen geringeren Wert der Potentiale unterscheiden lassen. Wir kommen auf diese Frage noch eingehend zurück.

34. Allotrope Umwandlung.

Es gibt Stoffe, die im festen Zustande zwei oder mehr Modifikationen bilden können. Nach Tschermak gehören z. B. auch Wasser und Kohlenstoff dazu, wovon wir in der vorigen Nummer der Einzelheit näher abgehandelt haben. Ein typisches Beispiel dafür ist der Schwefel, der im rhombischen und im monoklinen System kristallisiert und demgemäß entweder als „rhombischer“ bzw. „monokliner“ Schwefel bezeichnet wird. Die Umwandlung geht bei gegebenem Drucke bei einer ganz bestimmten Temperatur vor sich, wobei eine bestimmte (latente) Wärmemenge zuzuführen ist oder frei wird, die sog. „Umwandlungswärme“. Es ist diese Umwandlung eine unstetige Änderung von der einen Modifikation in die andere, die beide bei der Umwandlungstemperatur nebeneinander im Gleichgewichte sind. Kurz, der hier besprochene Vorgang ist durchaus analog dem des Schmelzens oder Verdampfens. Es ist deshalb auch für ihn die Clausius-Clapeyronsche Formel (25) anzuwenden, wobei man hier nur statt „flüssig“ und „dampförmig“ die Worte „monoklin“ bzw. „rhombisch“ Modifikationen einsetzen hat.

Wir haben also für die bei der allotropen Umwandlung des Schwefels auftretende Umwandlungswärme l_s bei der Umwandlungstemperatur T_s und dem Drucke p_s die Gleichung:

$$(41) \quad l_s = T_s \frac{dF_s}{dT_s} (v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}}).$$

Bei dem Drucke von 1 Atm. liegt der Umwandlungspunkt bei $89,5^\circ\text{C} = 362,5^\circ\text{abs.}$ Unterhalb dieser Temperatur ist bei Atmosphärendruck der chemische Schwefel stabil, oberhalb der monoklin. Die Umwandlungstemperatur verschiebt sich — genau wie etwa die Siedetemperatur — mit höherem Drucke zu höheren Temperaturen; z. B. nach Reichert¹⁾ und Tammann²⁾ folgende Zahlen:

Umwandlungsdruck p_s in Atm.	Umwandlungstemperatur T_s	Umwandlungstemperatur in Celsiusgraden
1	362,5 °abs.	89,5 °C
10	363,2 „	90,2 „
100	373,11 „	100,11 „
200	383,10 „	110,11 „
300	393,09 „	120,11 „
400	403,08 „	130,11 „
500	413,07 „	140,10 „
1000	423,16 „	150,10 „

Aus diesen Zahlen ergibt sich für $T = 362,5^\circ\text{abs.}$, den Umwandlungspunkt bei Atmosphärendruck, der Druckkoeffizient:

$$\left(\frac{dF_s}{dT_s}\right)_{\text{atm.}} = \frac{1}{362,5} \frac{\text{cm.}}{\text{grad}} = \frac{100000}{362,5} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2\text{grad}}$$

und die Differenz $v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}}$ hat den Wert³⁾:

$$v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}} = 0,014 \text{ cm}^3/\text{gr.}$$

Dementselbe erhalten wir für die Umwandlungswärme l_s des Schwefels in cal/gr:

$$l_s = \frac{362,5 \cdot 100000 \cdot 0,014}{362,5 \cdot 4,18 \cdot 10^7} \text{ cal/gr} = 3,52 \text{ cal/gr.}$$

experimentell gefunden wurde von Bronstedt⁴⁾ der Wert 3,43 cal/gr., der sich auf Null Grad Celsius bezieht und noch eine kleine Erhöhung ergibt, wenn man gemäß Gl. (105) des II. Kap. auf pag. 143 der Veränderlichkeit von l_s mit der Temperatur Rechnung trägt. Die Übereinstimmung ist also so gut, als in Anbetracht der schwierigen Messung erwartet werden kann.

Das pT -Diagramm des Schwefels, d. h. einer Substanz, die zwei feste Modifikationen aufzuweisen hat, ist natürlich komplizierter, als

¹⁾ Reichert, *Zeitschrift für Kristallographie*, 3, pag. 589, 1894.

²⁾ Tammann, *Wied. Ann.*, 69, pag. 655, 1902.

³⁾ Tammann, *Ann. d. Phys.*, 3, pag. 179, 1900.

⁴⁾ Bronstedt, *Zeitschrift f. phys. Chemie*, 94, pag. 571, 1906.

das einfachste bisher betrachtete, in dem Figg. 18 bis 20 zum Ausdruck gekommen. Denn wir haben hier nicht drei Grenzkurven P_{11} , P_{12} , P_{21} , sondern dazu noch; zunächst bei jeder festen Modifikation ihren eigenen Sublimationsdruck (p'_{11} und p'_{12}), ferner ihren eigenen Schmelzdruck (p'_{11} und p'_{21}); dazu tritt die Verdampfungskurve p_{22} , wie bisher, und endlich die Umwandlungskurve p_1 . Die einfach gezeichneten Größen mögen sich auf rhombisches, die zweifach gestrichelten auf monoklines Schwefel beziehen.

Es ist von vornherein klar, daß hier mehrere Tripelpunkte auftreten können. Denn es können folgende Kombinationen je einer verschiedenen Zustände miteinander im Gleichgewichte sein:

1. S_{11} , S_{222} , S_{221} ; dieser Tripelpunkt möge P_1 heißen,
2. S_{222} , S_{11} , S_{221} ; „ „ „ P_2 „
3. S_{11} , S_{222} , P_{21} ; „ „ „ P_3 „
4. S_{11} , S_{11} , S_{221} ; „ „ „ P_4 „

Es ist allerdings nicht genug, daß alle vier Tripelpunkte realen Zuständen entsprechen, vielmehr wir noch näher eingehen werden.

Begleiten wir bei tiefen Temperaturen, etwa bei Zimmertemperatur, ein festes Modifikation des rhombischen Schwefel, dessen Dampfdruck von Reiff und Graef²⁾ gemessen worden ist. Es geht aus ihren Resultaten hervor, daß beim Umwandlungsdruck von 35,5^o C der Sublimationsdruck unterhalb $\frac{1}{100}$ von Hg. also sehr klein ist. Andererseits ist bei dieser Temperatur der Umwandlungsdruck p_1 gleich 1 Atm., also kann die gewählte Temperatur nicht der Tripelpunkt sein. Beachten wir ferner, daß nach der obigen Tabelle durch Erdrückung der Umwandlungsdrucke von einer Atmosphäre der Umwandlungsdrucke um rund 0,08^o sinkt, so werden bei der Temperatur 35,55^o C beide Drücke sehr nahe gleich sein. Wir können also mit genügender Annäherung den Tripelpunkt P_1 durch die Angaben festlegen:

$$(48) \quad P_1: (T = 35,55 + 35,65^{\circ} \text{ atm.}, \quad p = 0,02 \text{ mm Hg}).$$

Es nun scheiden sich zunächst die Kurven p'_{11} und p_1 ; ferner muß durch das Hineinrücken die Kurve p'_{12} , d. h. die Sublimationskurve des monoklinen Schwefels.

Gehen wir nun die Sublimationskurve des monoklinen Schwefels entlang, so müssen wir an einem neuen Tripelpunkt P_2 kommen, in dem monokliner, festiger und dampffertiger Schwefel zusammen im Gleichgewichte sind. Diesen Punkt gewinnen wir durch Beobachtung der Schmelzkurve p'_{21} und der Sublimationskurve p'_{12} des monoklinen Schwefels. Bei Atmosphärendruck liegt der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels bei 119,35^o C. Andererseits ist am Schmelzpunkte 119,35^o der Sublimationsdruck p'_{12} nach Reiff und Graef etwa 0,04 mm Hg; also kann wieder die

²⁾ Reiff und Graef, *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 44, 1904.

generierte Dampferwartung macht die des Tripelpunktes P_3 aus, weil der Schmelzdruck p'_{12} dort eine Atmosphäre beträgt. Da nun die Schmelzkurven durch Druck stets sehr wenig verändert werden, so wird eine sehr geringe Temperaturerhöhung (sublimationswerte einige Hundertstel Grad) genügen, um Schmelzdruck p'_{12} und Sublimationsdruck p'_{11} gleich zu machen. Der Tripelpunkt P_3 ist daher am besten charakterisiert durch die Angaben:

$$(46) \quad P_3: (T = 273 + 119,50^\circ \text{ abs.}; \quad p = 0,08 \text{ mm Hg}).$$

Durch P_3 geht außer p'_{11} und p'_{12} auch die Verdampfkurve p_{21} .

Der dritte mögliche Tripelpunkt P_3 ist derjenige, in dem rhombischer, monokliner und flüssiger Schwefel im Gleichgewichte sind. Wir finden daher seine Lage, wenn wir die Kurve p_2 und die Kurve p'_{11} zum Schneiden bringen. Letztere ist von Tammann¹⁾ bestimmt worden; seine Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

p_{12} in Atm.	$T_{11} - 273$
111	214,50° C
1000	220,0 „
1000	220,0 „
1000	221,5 „
1000	221,5 „
1000	222,0 „
1000	222,0 „
1000	222,0 „
1000	222,0 „
1000	222,0 „
1000	222,0 „

Auf die eingeklammerten Werte können wir gleich zurück. Vergleicht man nun die Druckwerte p_2 und p'_{11} in den beiden letzten Tabellen, so sieht man, daß sie für ungefähr 160° C übereinstimmen; die genauere Auswertung ergibt nach Tammann die Werte:

$$(46) \quad P_3: (T = 273 + 161^\circ \text{ abs.}, \quad p = 1220 \text{ Atm}).$$

Durch diesen Punkt P_3 geht außer p_2 und p'_{11} auch noch p'_{12} , die Schmelzkurve des monoklinen Schwefels.

Wegen der kolossalen Druckunterschiede, die in dem Diagramm auftreten, ist es unmöglich, in kleinem Maßstabe ein getreues Bild zu zeichnen; man könnte das etwa dadurch erreichen, daß man als Ordinate die Logarithmen des Druckes wähle. Wir verzichten darauf und geben in folgendem ein schematisches Bild des p - T -Diagramms für Schwefel (Fig. 31).

Drei der Tripelpunkte sind nun bestimmt; es fragt sich, wo der vierte P_3 liegt, bei dem rhombischer, flüssiger und gasförmiger Schwefel zusammenstehen. Dieser Punkt muß auf der oben angegebenen Schmelz-

¹⁾ Tammann, Ann. d. Phys., 8, pag. 176, 1896.

an dem alle vier Aggregatzustände (rhombisch, monoklin, flüchtig, fest) miteinander im Gleichgewichte sind. Es fragt sich, ob dies eine zufällige Eigenheit der Schwefelsäure oder eine allgemeine Eigenschaft der chemisch einwertigen Substanzen ist. Die spätere zu besprechende „Phasenregel“ von Gibbs entscheidet im letzteren Sinne.

35. Thermische Dissoziation.

Die Anwendbarkeit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ist auch damit noch nicht erschöpft. Vielmehr gibt es, wie zuerst Debye 1887 nachwies, thermische Zersetzungsvorgänge, bei denen sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, der ganz analog demjenigen zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf ist.

Der von Debye untersuchte Fall ist die Zersetzung von CaCO_3 in CaO und CO_2 . Die experimentellen Tatsachen sind folgende: Wenn man CaCO_3 in ein evakuiertes Gefäß bringt und auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, so zerfällt ein ganz bestimmter Teil des Kalziumcarbonats in festes CaO und gasförmige CO_2 . Diese letztere abt dann einen bestimmten Gasdruck aus, der lediglich von der Temperatur abhängt. Die Zersetzung geht so lange vor sich, bis dieser Druck erreicht ist. Versucht man, bei konstanter Temperatur den Druck durch isotherme Dilatation zu senken, so zerfällt sich wieder mehr CaCO_3 , bis der Druck wieder den alten Wert angenommen hat. Versucht man umgekehrt, durch isotherme Kompression den Druck zu steigern, so geht die Zersetzung zurück, indem sich aus CaO und CO_2 wieder CaCO_3 bildet, so lange, bis der der Temperatur entsprechende Druck wiederhergestellt ist. Das System verhält sich hinsichtlich des Gleichgewichtszustandes also genau so, wie etwa das System Flüssigkeit-Dampf. Man hat daher auch gerade von einer „Verdampfung“ des CaCO_3 gesprochen. Der sich einstellende Gleichgewichtsdruck wird hier „Sättigungsdruck“ oder „Dissoziationsdruck“ oder „Reaktionsdruck“ genannt, die Temperatur, bei der Gleichgewicht stattfindet, entsprechend „Dissoziations-temperatur“ usw.

Man versteht daher ohne weiteres, daß die Clausius-Clapeyronsche Gleichung hier anwendbar sein muß; dies hat zuerst Horstmann richtig erkannt. Nur ist es hier zweckmäßig, alles auf ein Grundmolal zu beziehen, da die Zersetzung von 1 Mol CaCO_3 gerade 1 Mol CaO und 1 Mol CO_2 liefert. Zum Unterschiede von der auf 1 Gramm bezogenen Umwandlungswärme l wollen wir allgemein die auf 1 Mol bezogene durch den entsprechenden großen Buchstaben L bezeichnen.

Die Gl. (31) lautet dann hier einfach, da die Mol-Volumina der festen Bestandteile gegen das der gasförmigen Komponenten zu vernachlässigen sind:

$$L = RT_0^2 \frac{d\ln p}{dT_0} e^{-\frac{U}{RT_0}}.$$

Kurve p'_{11} des rhombischen Schwefels und auf der Sublimationskurve p'_{12} denselben liegen. Verlangert man letztere über den Tripelpunkt P_2 hinaus zu größeren Drücken und Temperaturen, erstere (mit Hilfe der in der letzten Tabelle angegebenen Werte) über P_2 rückwärts zu niedrigeren Drücken und Temperaturen, so findet man ihren Schnittpunkt bei $114,8^\circ\text{C}$ und bei einem Drucke von ca. 0,33 mm Hg: er fällt also in das Gebiet des monoklinen Schwefels hinein und ist mithin labil, wie

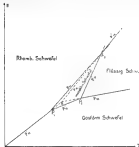


Fig. 11.

schon aus dem Umstande geschlossen werden mußte, daß die Kurven p'_{11} und p'_{12} über die jeweiligen Tripelpunkte hinaus verlängert werden mußten. Dieser vierte Tripelpunkt

$$[62] \quad P_3: (T = 273 + 114,8^\circ \text{ abs.}; \quad p = 0,33 \text{ mm Hg})$$

ist nicht direkt bewiesen, nicht zu revidieren, weil man z. B. rhombischen Schwefel nicht über die Umwandlungstemperatur $114,8^\circ\text{C}$ hinaus erhitzen kann; ebenso ist es möglich (da auch die Rückwärtserweiterung von p_{21} durch P_3 geht), monoklinen Schwefel unter die Temperatur des Tripelpunktes P_3 abzukühlen, ohne daß er umfällt.

Eine wichtige Tatsache scheint man aus dem Diagramm selbst: es gibt noch denselben keinen Punkt (sog. Quadrupelpunkt).

Bindung von Wasser verschaffen, indem man ihn in eine Wasserdampf-atmosphäre bringt. Es bildet sich dann in solchem Maße das Kristall-kehl aus, bis der Sättigungsdruck erreicht ist, der der betreffenden Temperatur entspricht. Auch hier hat sich die Clausius-Clapeyronsche Formel vollständig bewährt.

Ebenso sei erwähnt, daß auch die Lösungsdrucke, die bei Auflösung eines Salzes oder einer Säure in einem Lösungsmittel auftreten, unter demselben Gesichtspunkte betrachtet und berechnet werden kann. Wir kommen darauf später zurück.

36. Energie, Entropie, thermodynamisches Potential für ein heterogenes System.

Daß wir in den vorhergehenden Nummern auf die vielseitige Anwendbarkeit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung eingegangen sind, zeigen wir jetzt die allgemeine Untersuchung wieder auf, indem wir allgemeingültige Ausdrücke für die Energie und Entropie herstellen.

Aus der Gl. (4) in Verbindung mit (5) und (16) folgt für die Änderung der spezifischen Entropie s zunächst der Wert:

$$ds = \frac{1}{T} dT + \frac{1}{T} d\ell.$$

Für p_0 hatten wir aber schon früher die Bezeichnung γ , und für p_1 die Bezeichnung l eingeführt, um dadurch bereits an ihrem Charakter als besondere Art spezifischer Wärme bzw. latenten Umwandlungswärme zu erkennen. Nach der letzten Gleichung können wir also auch schreiben:

$$(47) \quad ds = \frac{1}{T} dT + \frac{1}{T} d\ell.$$

Ähnlich finden wir aus (6), (7) und (8) für die Änderung der spezifischen Energie u :

$$(48) \quad du = \left[\gamma - \ell \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[1 - \ell \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ell} \right)_T \right] d\ell.$$

Dabei ist die Variable ℓ noch ganz willkürlich wählbar; wir wollen sie jetzt analog wie in Nr. 35 bestimmen, nur daß wir hier die Bezeichnung etwas allgemeiner wählen. Wir betrachten das thermodynamische Gleichgewicht irgend zweier Zustände a und b , wie wir sie beim Verdampfen, Schmelzen, Sublimieren, bei allotroper Umwandlung, thermischer Dissociation usw. finden, und gehen allgemein den auf das erste bzw. zweiten Zustand sich beziehenden Größen die oberen Indizes a oder b ; Doppelindizes sollen, wenn notwendig, solche Größen enthalten, die beiden Zuständen gemeinsam sind oder sich auf die Umwandlung von einem in den andern beziehen, wie z. B. der Umwandlungsdruck $p_{a,b}$, die Umwandlungstemperatur $T_{a,b}$, die Umwandlungswärme $l_{a,b}$ usw.

Ist das mittlere spezifische Volumen der inhomogenen Substanz v , das spezifische Volumen im ersten Zustande $v^{(1)}$, im zweiten $v^{(2)}$, so ist analog Gl. (18) zu setzen:

$$(49) \quad v = v^{(1)} (1 - \xi) + v^{(2)} \xi;$$

$\bar{\epsilon}$ ist also jetzt allgemein derjenige Bruchteil der Masseneinheit der betrachteten Substanz, der sich im Zustande k befindet. Dabei ist:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_P = r^{(k)} - r^{(n)},$$

und Gl. (46) geht über in die folgende:

$$(46) \quad d\epsilon = \left(\gamma - p_{\text{sat}} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_T\right) dT + \left(\epsilon_{\text{sat}} - p_{\text{sat}}(r^{(k)} - r^{(n)})\right) d\bar{\epsilon},$$

oder auch, wenn wir die Clausius-Clapeyron'sche Formel benutzen:

$$(46a) \quad d\epsilon = \left(\gamma - p_{\text{sat}} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_T\right) dT + \epsilon_{\text{sat}} \left(1 - \frac{p_{\text{sat}}}{T} \frac{\partial \epsilon}{\partial p_{\text{sat}}}\right) d\bar{\epsilon}.$$

Um die Gleichungen nicht zu sehr zu belasten, lassen wir vorläufig bei T den Doppelstrich fort, wodurch ein Irrtum nicht entstehen kann.

Die Gleichungen (47) und (48) können nun dann dienen, die Entropie s und die Energie e zu bestimmen.

Wir wollen zunächst die spezifische Entropie berechnen oder vielmehr den Zustand s_0 gegenüber ihrem Werte s_0 in einem willkürlich im vollenen Normalzustande. Hierin wollen wir so bestimmen, daß die Temperatur $T = T_0$ und die betrachtete Substanz noch ganz im Zustande n , d. h. $\bar{\epsilon}$ gleich Null sei. Der Wert von s soll angegeben werden für einen beliebigen Wert von T und $\bar{\epsilon}$. Wir erhalten dann durch Integration aus (47):

$$s = \int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT - \int_0^{\bar{\epsilon}} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} d\bar{\epsilon} = s_0.$$

Die Ausführung der Integration kann auf einem beliebigen reversiblen Wege geschehen. Denken wir uns zunächst die Substanz von T_0 auf T erhitzen, wobei dauernd $\bar{\epsilon} = 0$ gehalten werde, so ist während dieses Teilprozesses das zweite Integral dauernd gleich Null; γ , die spezifische Wärme bei konstantem $\bar{\epsilon}$ (oder hier genauer bei $\bar{\epsilon} = 0$), ist, wie wir schon früher betont haben, für feste und flüssige Körper praktisch identisch mit der spezifischen Wärme unter konstantem Druck, die wir hier abgemessen mit (c_p) , bezeichnen. Nachdem die Temperatur T erreicht ist, können wir isotherm reversibel die Umwandlung in den andern Zustand k vor sich gehen lassen; $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ tritt dabei vor das Integral, das somit einfach den Wert $\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \bar{\epsilon}$ annimmt. Somit haben wir für die spezifische Entropie s im Zustande $(T, \bar{\epsilon})$ den Wert erhalten:

$$(47) \quad s(T, \bar{\epsilon}) = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT + \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \bar{\epsilon} + s_0.$$

$k = 1$ liefert die Entropie bei dem Fall, daß der Körper sich ganz im Zustande a befindet, $k = 1$ denjenigen die Entropie des ganz in den Zustand b übergeführten Körpers. Berechnen wir diese beiden Werte mit $v^{(1)}$ und $v^{(2)}$, so folgt aus (31):

$$(32) \quad \begin{cases} v^{(1)} = v_0 + \int_a^b \frac{L_0}{T^2} dT, \\ v^{(2)} = v_0 + \int_a^b \frac{L_0}{T^2} dT + \frac{L_0}{T^2}; \end{cases}$$

also ist die Entropiemenge bei konstanter Temperatur durch Übergang von 1 Gramm Substanz aus dem Zustande a in den Zustand b :

$$(33) \quad v^{(2)} - v^{(1)} = \frac{L_0}{T^2}.$$

Diese Gleichung ist übrigens auch mittelbar plausibel, wenn man von der Definition $d\sigma = \frac{dL_0}{T^2}$ ausgeht; denn unter den hier vorliegenden Umständen ist eben $dL_0 = L_0$. Indem wir bei der Berechnung der inneren Energie ebenso verfahren, erhalten wir aus (30) bzw. (30a):

$$(34) \quad u(T, v) = \int_a^T \left\{ (v_1 L_0 - p_{11} \frac{d_1 v^{(1)}}{dT}) \right\} dT + \beta_{11} - p_{11} (v^{(1)} - v^{(2)}) + u_0.$$

Der Wert u_0 bezieht sich dabei wieder auf den durch die „Koordinaten“ $(T_0, 0)$ bestimmten Normalzustand. Ist die Substanz ganz im Zustande a oder ganz im Zustande b , so haben wir die beiden Spezialwerte:

$$(35) \quad \begin{cases} u^{(1)} = \int_a^T \left\{ (v_1 L_0 - p_{11} \frac{d_1 v^{(1)}}{dT}) \right\} dT + u_0, \\ u^{(2)} = \int_a^T \left\{ (v_1 L_0 - p_{11} \frac{d_1 v^{(1)}}{dT}) \right\} dT + \beta_{11} - p_{11} (v^{(1)} - v^{(2)}) + u_0; \end{cases}$$

also ist die Energiedifferenz pro Gramm beim Übergang von a nach b :

$$(36) \quad u^{(2)} - u^{(1)} = \beta_{11} - p_{11} (v^{(1)} - v^{(2)}).$$

Auch diese Gleichung ist leicht ohne Rechnung verständlich, wenn man von der Energiegleichung $du = dU - p dv$ ausgeht und bedenkt, daß p bei dem beschriebenen Prozeß der konstante Umwandlungsdruck p_{11} ist. Die Größe $p_{11} (v^{(1)} - v^{(2)})$ ist offensichtlich die äußere Arbeit, die geleistet werden muß, um das spezifische Volumen von $v^{(1)}$ auf $v^{(2)}$ auszuweiten. Man kann nun zweckmäßig sich die Umwandlungswärme L_0 aus zwei Summanden zusammensetzen: einem Teile L_{11} , der dazu verwendet wird, um die bei der Umwandlung notwendige „inneren“ Arbeit gegen die molekulare Kette zu leisten, und einem zweiten Teile

$p_{\text{ext}}(v^{(1)} - v^{(2)})$, das die oben charakterisierte äußere Arbeit leistet, decken muß. Setzt man also:

$$l_{12} = l_{\text{int}} + p_{\text{ext}}(v^{(2)} - v^{(1)}),$$

so ist

$$(16a) \quad l_{12} = l_{\text{int}} + p_{\text{ext}}(v^{(2)} - v^{(1)})$$

die sogenannte „innere Umwandlungswärme“, während der Ausdruck $p_{\text{ext}}(v^{(2)} - v^{(1)})$ als „äußere Umwandlungswärme“ bezeichnet wird. Wesentlich beim Übergang vom flüssigen in den dazugehörigen Aggregatzustand ist diese Terminologie gewöhnlich („innere“ und „äußere“ Verdampfungswärme). Damit stimmt (16) die richtige Gewähr an:

$$(16b) \quad v^{(2)} - v^{(1)} = l_{\text{ext}},$$

die Energieeffizienz pro Gramm beim Übergang von a nach b ist gleich der inneren Umwandlungswärme.

Indem wir setzen in (16) für l_{12} den Wert $T(v^{(2)} - v^{(1)})$ aus (14) substituieren, erhalten wir eine Beziehung, die wir als Bedingung dafür auffassen können, daß die Zustände a und b im Gleichgewicht nebeneinander existieren. Man findet:

$$(17) \quad v^{(2)} - v^{(1)} = \frac{v^{(2)} - v^{(1)}}{T_{12}} + \frac{p_{\text{ext}}(v^{(2)} - v^{(1)})}{T_{12}},$$

wenn wir jetzt der Deutlichkeit halber T_{12} für T schreiben.

In der Tat können wir aus (17) alle unsere früheren Resultate wieder gewinnen, wenn wir die linke Seite in passender Weise umformen. Gehen wir nämlich von der Definition der Entropie aus:

$$ds = \frac{dq_{\text{rev}}}{T},$$

so erhalten wir die Differenz $v^{(2)} - v^{(1)}$ durch Integration dieser letzten Gleichung zwischen a und b :

$$v^{(2)} - v^{(1)} = \int_a^b \frac{dq_{\text{rev}}}{T},$$

wobei der Übergang von a nach b beliebig sein kann, wenn er nur reversibel ist. Wählen wir den Übergang isotherm bei der Temperatur $T = T_{12}$, so folgt aus der letzten Gleichung:

$$(18) \quad v^{(2)} - v^{(1)} = \frac{q^{(2)} - q^{(1)}}{T_{12}} + \frac{1}{T_{12}} \int_a^b p \, dv,$$

woraus durch Kombination mit (17) als Bedingung des Gleichgewichtes der Zustände a und b hervorgeht:

$$(19) \quad \int_a^b p \, dv = p_{\text{ext}}(v^{(2)} - v^{(1)}).$$

hierbei sei p als Funktion von x gemäß einer Zustandsgleichung gegeben zu denken, während rechts $p_{\pm 1}$ den konstanten Umwandlungsdruck bedeutet. Diese Gleichung ist uns aber bekannt: sie enthält ja, z. B. auf die Verdampfung angewendet, die sogenannte Maxwell'sche Regel, die in Gl. (30) formalisiert ist und aus (18) hervorgeht, wenn man die Indizes a und b durch 2 bzw. 3 Akzente ersetzt. Gl. (30) enthält ferner zusammen mit der Gleichung $p_{\pm 1} = p_{\pm 2}$, die ausdruckt, daß im Gleichgewichte in beiden Zuständen a und b der Druck der nämliche ist, die Theorie des Sättigungsgebietes, wie wir es für den Fall der Verdampfung in Nr. 11 dargestellt haben.

Wir wollen schließlich, da hier p und T bei der Umwandlung konstant bleiben, die Gleichgewichtsbefingung (37) durch das isothermale Potential für die Mischereinheit $\varphi = x - T \log p^{\pm 1}$ ausdrücken, das in Gl. (16) des dritten Kapitels auf pag. 179 definiert worden ist. Wir können die gesamte Befingungsgleichung nunmehr schreiben:

$$\varphi^a = \frac{x^a + p_a \varphi^a}{p_{\pm 1}} = \varphi^b = \frac{x^b + p_b \varphi^b}{p_{\pm 1}},$$

oder (auf beliebige Massen bezogen):

$$(38) \quad \varphi^a = \varphi^b.$$

Dies ist die einfachste Form, auf welche die Gleichgewichtsbefingung der beiden Zustände a und b gebracht werden kann: „Wenn zwei Zustände einer einheitlichen Substanz nebeneinander im Gleichgewichte befindlich sind, so ist in beiden der Wert des isothermale Potentials gleich groß.“

Die Gleichung

$$\varphi^a = \varphi^b = \varphi,$$

als Befingung des Gleichgewichtes der beiden Zustände a und b aufgeführt, definiert offenbar die Kurve des Umwandlungsdruckes $p_{\pm 1}$ als Funktion der Umwandlungstemperatur $T_{\pm 1}$ in der p - T -Ebene. Angewendet auf die drei Aggregatzustände einer einheitlichen Substanz, z. B. H_2O , finden wir also

$$\text{für die Verdampfungskurve} \quad p_a: \varphi' - \varphi'' = 0,$$

$$\text{für die Schmelzkurve} \quad \dots \quad p_a: \varphi' - \varphi'' = 0,$$

$$\text{für die Sublimationskurve} \quad p_a: \varphi' - \varphi'' = 0.$$

Sind für einen Punkt der p - T -Ebene schon die beiden ersten dieser drei Gleichungen erfüllt (im Scharpunkt der beiden Kurven), so ist es in demselben Punkte auch die dritte, wie sich durch Subtraktion der beiden ersten Gleichungen sofort ergibt; d. h. alle drei Aggregatzustände sind in diesem Tripelpunkte im Gleichgewichte, wie wir es ausführlich dargestellt haben.

Man sieht also, wie sich mit Hilfe des isothermale Potentials alle isothermen Resultate besonders einfach formulieren bzw. wiederherstellen lassen.

Endlich sei noch auf folgendes aufmerksam gemacht: Gemäß (60) ändert sich Φ nicht, wenn die Substanz von α nach β übergeht, z. B. wenn Flüssigkeit verdunstet. Diese Aussage ist identisch mit der andern, daß hier für eine virtuelle Verschiebung des Gleichgewichts $\delta\Phi = 0$ gilt muß. Das ist aber unsere alte Gleichgewichtsbedingung (50) des dritten Kapitels auf pag. 181, die wir dort allgemein aus dem Prinzip von der Vermehrung der Entropie abgeleitet hatten, während sie hier für den speziellen Fall der Umwandlung zweier Zustände in-vandem gefunden wurde.

37. Allgemeine Ableitung der Bedingungen für das Gleichgewicht.

Wir haben in den vorhergehenden Nummern, um allgemein zu reden, zunächst nebeneinander im Gleichgewicht befindliche Teile einer einheitlichen Substanz untersucht, z. B. flüssigflüssigen neben deren gesättigten Dampf, flüssigflüssigen nebeneinander neben geschmolzenen Schmelze; ferner Eis, Wasser, Wasserdampf am Tripelpunkt usw. In Veranschaulichung des Begriffs „Aggregatzustand“ nennt man nach Übbles diese nebeneinander getrennten Teile eines Systems die „Phasen“ desselben. Es stellt sich dabei heraus, daß in jeder Phase der Substanz Druck p , Temperatur T und thermodynamisches Potential pro Masseneinheit φ die nämlichen Werte haben.

Wir wollen die nämliche Behauptung jetzt für ein ganz beliebig zusammengesetztes einphasiges System, das aus α und β Phasen mit den Massen

$$M, M', \dots, M^{(n)}$$

bestehen mag, herleiten. Und zwar wollen wir annehmen, daß das System adiabatisch isoliert sei und keine äußere Arbeit auf dasselbe geleistet werde. Dann ist die innere Energie U desselben konstant, ebenso das Gesamtvolumen V und die Gesamtmasse M . Es bestehen also zwischen die Gleichungen, die dies zum Ausdruck bringen:

$$(61) \quad \left\{ \begin{array}{l} M + M' + \dots + M^{(n)} = M = \text{Const.} \\ M' v' + M'' v'' + \dots + M^{(n)} v^{(n)} = V = \text{Const.} \\ M' u' + M'' u'' + \dots + M^{(n)} u^{(n)} = U = \text{Const.} \end{array} \right.$$

wenn v', v'', \dots bzw. u', u'', \dots die spezifischen Volumina bzw. spezifischen Energien der einzelnen Systemphasen sind.

Für ein adiabatisches System lautet nun aber nach Gl. (76) des dritten Kapitels auf pag. 180 die Gleichgewichtsbedingung:

$$(62) \quad \delta S = 0.$$

Die Gesamtentropie S setzt sich hier ebenso wie die Gesamtenergie U und das Gesamtvolumen V aus den spezifischen Entropien $s^{(n)}$ in folgender Weise zusammen:

$$(63) \quad S = M' s' + M'' s'' + \dots + M^{(n)} s^{(n)},$$

so daß die Gleichgewichtbedingung (82) ausführlich geschrieben lautet:

$$(84) \quad \sum_i M^{(i)} \delta x^{(i)} + \sum_i I^{(i)} \delta \varphi^{(i)} = 0.$$

Dabei ist durch δ eine virtuelle Veränderung des Systems definiert, d. h. eine solche unendlich kleine Verschiebung, bei der die Bedingungengleichungen des Systems, nämlich gerade die Gl. (81), nicht verletzt werden. Es bestehen also noch folgende Beziehungen zwischen den Variationen $\delta M^{(i)}$, $\delta x^{(i)}$ und $\delta \varphi^{(i)}$:

$$(85) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta M + \delta M' + \dots + \delta M^{(n)} = \sum \delta M^{(i)} = 0, \\ M' \delta x + x' \delta M + M'' \delta x'' + x'' \delta M'' + \dots + M^{(n)} \delta x^{(n)} + x^{(n)} \delta M^{(n)} \\ \qquad \qquad \qquad = \sum (M^{(i)} \delta x^{(i)} + x^{(i)} \delta M^{(i)}) = 0, \\ M' \delta \varphi + \varphi' \delta M' + \dots + M^{(n)} \delta \varphi^{(n)} + \varphi^{(n)} \delta M^{(n)} \\ \qquad \qquad \qquad = \sum (M^{(i)} \delta \varphi^{(i)} + \varphi^{(i)} \delta M^{(i)}) = 0. \end{array} \right.$$

Schreibt man nun, unter Benutzung der allgemeinen Definition der Entropie, für $\delta M^{(i)}$ den Wert $\frac{\delta M^{(i)}}{T_i} + p_i \frac{\delta x^{(i)}}{T_i}$, so folgt aus (84) weiter:

$$(86) \quad \sum_i \frac{M^{(i)}}{T_i} \delta x^{(i)} + \sum_i \frac{M^{(i)}}{T_i} p_i \delta x^{(i)} + \sum_i I^{(i)} \delta \varphi^{(i)} = 0,$$

wobei die $\delta M^{(i)}$, $\delta x^{(i)}$, $\delta \varphi^{(i)}$ an die oben aufgestellten Bedingungengleichungen (81) geknüpft sind. Wir multiplizieren, ebenso wie in der Mechanik, diese Bedingungengleichungen der Reihe nach mit den Lagrangeschen Faktoren α_1 , α_2 , α_3 und addieren sie dann zu (86). Es folgt:

$$\begin{aligned} \sum_i \left[\frac{M^{(i)}}{T_i} \delta x^{(i)} + \frac{M^{(i)} p_i}{T_i} \delta x^{(i)} + I^{(i)} \delta \varphi^{(i)} + \alpha_1 \delta M^{(i)} + \alpha_2 M^{(i)} \delta x^{(i)} \right. \\ \left. + \alpha_3 I^{(i)} \delta M^{(i)} + \alpha_4 M^{(i)} \delta x^{(i)} + \alpha_5 x^{(i)} \delta M^{(i)} \right] = 0, \end{aligned}$$

oder gekürzt:

$$(87) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_i \left[\left(\frac{1}{T_i} + \alpha_1 \right) M^{(i)} \delta x^{(i)} + \sum_i \left[\left(\frac{p_i}{T_i} + \alpha_2 \right) M^{(i)} \delta x^{(i)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_i \left[p_i^{(i)} + \alpha_3 + \alpha_4 x^{(i)} + \alpha_5 x^{(i)} \right] \delta M^{(i)} \right] = 0. \end{array} \right.$$

Diese Gleichung erfüllt aber, nach der bekannten Eichbedingung der Mechanik, selbst in die folgenden 3 β Minusgleichungen:

$$\begin{array}{lcl}
 (66) & \frac{\mu^{(1)}}{T_1} + \alpha_1 M^{(1)} = 0 & \\
 (68) & \frac{\mu^{(\beta)}}{T_\beta} + \alpha_\beta M^{(\beta)} = 0 & \\
 (70) & v^{(1)} + \alpha_1 + \alpha_2 v^{(2)} + \alpha_3 v^{(3)} = 0 &
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} (66) \\ (68) \\ (70) \end{array}} \right\} (\beta = 1, 2, \dots, \beta).$$

Aus (66) ergibt sich sofort, daß $T_1 = T_2 = \dots T_\beta = T$ ist, und aus (68) in derselben Weise, daß $p_1 = p_2 = \dots p_\beta = p$ ist, d. h. daß Druck p und Temperatur T im ganzen System die nämlichen Werte haben müssen, damit Gleichgewicht vorhanden sein kann.

Ferner folgt, da nach (66) $\alpha_1 = -\frac{1}{T}$, nach (68) $\alpha_\beta = -\frac{1}{T}$ ist, aus Gl. (70):

$$v^{(2)} = \frac{v^{(1)} + T \mu^{(2)}}{T} = -\alpha_2,$$

oder, da $v = \frac{\partial \psi}{\partial p} = p$, dem isotherm-isobaren Potential ψ pro Molekülmole ist:

$$\psi' = \psi'' = \dots \psi^{(\beta)} = \psi,$$

d. h. für jede Phase des chemisch einheitlichen Systems ist im Gleichgewicht das isotherm-isobare Potential der Molekülmole dasselbe.

Das sind nämlich die nämlichen Bedingungen, die wir in speziellen Fällen schon früher gefunden hatten. Es sei also noch besonders auf folgenden Punkt aufmerksam gemacht: Wie groß bei einem einheitlichen System die Zahl β der Phasen sein kann, wird durch die bisherigen Betrachtungen nicht festgelegt. Durch die Untersuchungen der nächsten Nummer wird sich ergeben, daß $\beta \leq 3$ sein muß, solange das System, wie hier vorausgesetzt, chemisch einheitlich ist.

18. Die Gleichheit Phasentemp.

Nach allgemeiner hat J. W. Gibbs das Problem des Gleichgewichts eines heterogenen Systems in seiner berühmten Arbeit „On the equilibrium of heterogeneous substances“¹⁾ 1876 bis 1878 angefaßt, die übrigens jahrzehntelang keinen Einfluß auf die Wissenschaft ausübte, weil sie zu einem unzugänglichen Orte veröffentlicht war, so daß ihre Resultate zum Teil von andern Forschern, namentlich von Planck, unabhängig wiedergefunden wurden.

Bei einem ganz beliebigen Körpersystem sind nach Gibbs zwei Begriffe charakteristisch, derjenige der „Komponenten“ oder „unabhängigen Bestandteile“ und der der „Phasen“. Zu dem letzteren, das wir previously schon in der vorhergehenden Nummer eingeführt haben, gelangt man allgemein folgendermaßen:

¹⁾ J. W. Gibbs Papers.

²⁾ Gibbs, Scientific Papers, Bd. 1, pag. 403. Abdruck aus: Transactions of the Connecticut Academy, Vol. 32, pag. 309 bis 348, 1876, und pag. 343 bis 414, 1878.

Das heterogene System trennt sich im allgemeinen in eine Anzahl räumlich abgegrenzter, durch ihre Oberflächen einander berührender Bezirke, deren jeder physikalisch homogen ist. Es sind dies gerade die natürlichen Bezirke, auf die sich die Betrachtungen der vorigen Nummer beziehen. Diese Bezirke nennt man nach Gibbs die „Phasen“ des Systems. Man erkennt, wie schon in der vorhergehenden Nummer hervorgehoben, daß dieser Begriff die direkte Verallgemeinerung des Begriffs des Aggregatzustandes ist, der ja schon nicht mehr recht ausreicht, wenn man es mit zwei festen Modifikationen eines Stoffes zu tun hat, wie z. B. beim Schwefel; hier sprechen wir jetzt von der rhomboedrischen bzw. monoklinen „Phase“ Schwefel. Der Aufbau aus Phasen kann bei kondensierten Systemen sehr mannigfaltig sein: es können z. B. mehrere feste Phasen, mehrere flüssige, z. B. Lösungen, nebeneinander existieren, stets aber nur eine gasförmige Phase, mag diese auch aus noch so vielen chemisch einheitlichen Gasen zusammengesetzt sein. Denn ein Gasgemisch ist es bis in die kleinsten Teile physikalisch homogenen Bereich.

Vom Begriffe der Phase wohl zu trennen ist der der „unabhängigen Bestandteile“ oder der „Komponenten“.

Komponente im weiteren Sinne ist natürlich jede Substanz, die sich in irgendeiner Phase des Systems vorfindet. Betrachten wir z. B. ein System, das aus Wasser (H_2O) besteht. Dasselbe kann zunächst fest, flüssig und dampfförmig vorhanden sein, aber auch, namentlich bei höheren Temperaturen, in H_2 und O dissociert vorkommen. Auch hier ist Komponente im vollsten Wortsinne sowohl H als O ; aber das ist nicht der Sinn, in dem das Wort Komponente hier zu verstehen ist. Denn durch die stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten ist ja die Menge von O durch die des H bestimmt (und umgekehrt), und wir haben deshalb im üblichen Sinne hier nur einen unabhängigen Bestandteil oder eine Komponente, nämlich entweder H oder O , anzunehmen. In dem Augenblicke dagegen, in dem etwa noch H oder O im Überschusse vorhanden wäre, so daß nicht mehr auf jeden Atom O zwei Atome H kämen, wären hier zwei unabhängige Komponenten anzunehmen.

Allgemein kann man also unter den Komponenten diejenigen chemischen Elemente des Systems verstehen, die notwendig und hinreichend sind, um die übrigen Elemente desselben zu bestimmen.

Für Bestimmung der Komponentenzahl kann man sich mit Vorteil folgender Regel bedienen: Man bilde zuerst die Summe sämtlicher chemischer Elemente des Systems und subtrahiere davon die Zahl der Reaktionsgleichungen, die bei einer Verschiebung des Gleichgewichtes ins Spiel kommen. Nehmen wir als Beispiel ein System Ammoniak sowie die Zersetzung von $CaCO_3$, die wir in der Nr. 25 besprochen haben. Hier beträgt die Summe der chemischen Elemente des Systems 3, während als Reaktionsgleichung nur die folgende auftritt:



es hat demnach diese Systeme 3 — 1 = 2 Komponenten im Gleichgewicht
Sinn.

Welche von den vorhandenen Elementen man als unabhängige Bestandteile, d. h. als Komponenten im üblichen Sinne, rechnet man als von diesen abhängig betrachtet, ist gleichgültig, da es nur auf die Zahl der unabhängigen Bestandteile ankommt.

Sowohl die Phasen als auch die Komponenten denken wir uns nummeriert; die Zahl der ersten sei etwa β , die der letzteren γ . Im allgemeinen wird sich eine beliebige Komponente in allen β Phasen vorfinden. Um auszudeuten, daß eine Größe einer bestimmten Komponente angehört, versehen wir sie mit einem unteren Index, dessen Zahl von der Nummer der Komponente überwieht; ebenso wird die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Phase durch einen entsprechenden oberen Index angedeutet. Gleichartige Zugehörigkeit zu einer bestimmten Phase und einer bestimmten Komponente durch einen oberen und einen unteren Index

Nehmen wir die Masse der k -Komponenten M_k ($k=1, 2, \dots, n$), so wird wie schon betont, in allgemeinen jede Masse M_k sich in allen β -Phasen befinden, d. h. sich in β -Teilmassen M_k^{β} ($\beta=1, 2, \dots, p$), trennen, wenn jede also gleichzeitig einer der k -Komponenten und einer Phase angehört. Wir haben also folgende Gleichungen:

	1. Phase	2. Phase	3rd Phase				
[71]	$M_1 =$	M_1'	$+ M_2'$	$+ \dots +$	$+ M_n^{(0)}$	(n. Kompresse)	
	$M_2 =$	M_2'	$+ M_3'$	$+ \dots +$	$+ M_n^{(0)}$	(2. Kompresse)	
	$M_n =$	M_n'	$+ M_n^{(0)}$	$+ \dots +$	$+ M_n^{(0)}$	(n-te Kompresse)	

Die in jeder Vertikalebene untereinander stehenden Massen gehören, da die alle denselben oberen Index tragen, alle einer und derselben Phase an, die deshalb aus Kapseln vermengt ist. Bezeichnen wir die Gesamtmenge einer derartigen Phase durch M_{α} , so ist nach (51):

[77a] $z_j^{(k+1)} = z_j^{(k)} + z_j^{(k)} + \dots + z_j^{(k)}$, $j = 1, 2, \dots, M$.

edge, area, top, down, left, clockwise:

$$1 = \frac{2^{2p-1}}{2^{2p}} + \frac{2^{2p-2}}{2^{2p}} + \dots + \frac{2^1}{2^{2p}}, \quad (p = 1, 2, \dots, f)$$

Die rechts stehenden Quotienten, gebildet aus der Masse der einzelnen Komponenten in der *n*-ten Phase, dividiert durch die Gesamtmasse dieser Phase, nennt man die „Massenkonzentrationen“ der betreffenden Komponenten in der *n*-ten Phase. Bezeichnen wir dieselben allgemein durch den Buchstaben *k* mit entsprechendem oberen und unteren Index, so kann die letzte Gleichung geschrieben werden:

$$(71) \quad I = I_1^{(1)} + I_2^{(1)} + \dots + I_p^{(1)} \quad (p = 1, 2, \dots, \beta).$$

Die Massen M_i ($i = 1, 2, \dots, n$) der Komponenten denken wir uns von vornherein fest gegeben. Was sich also bei einer Verschiebung des Gleichgewichtes ändert, ist die Verteilung dieser Massen auf die einzelnen Phasen.

Wir wollen nun unser System bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur betrachten, die, wie aus der vorangehenden Nummer klar ist, im ganzen System denselben Wert haben; sie sollen sich auch bei einer zu betrachtenden virtuellen Verschiebung des Gleichgewichtes nicht ändern. Bei solchen isotherm-isobaren Prozessen ist die bevorzugte Form der Gleichgewichtsbedingung diejenige, die sich auf das isotherm-isobare Potential Φ stützt. Das Potential Φ des ganzen Systems setzt sich additiv zusammen aus den Potentialen der einzelnen Phasen together, so daß wir zunächst schreiben können:

$$(72) \quad \Phi = \Phi' + \Phi'' + \dots + \Phi^{(p)} = \sum_p \Phi^{(p)}.$$

Die Größe $\Phi^{(p)}$, das Potential der p -ten Phase, ist nun vollkommen bestimmt durch die Variablen T , p und die n Massen $M_i^{(p)}$ der in ihr enthaltenen Komponenten. Über die Art der Abhängigkeit von den letzteren läßt sich folgende allgemeine Aussage machen: Verdoppelt, verdreifacht, ... von n fachen wir diese Massen, so verdoppelt, verdreifacht, ... von n facht sich auch $\Phi^{(p)}$. Bei dieser Veränderung aller Massen im nämlichen Verhältnis wird nur etwas Äußerliches, nämlich die Gesamtmasse, verliert: die „innere“ Struktur der Phase wird nicht geändert, da die Massenverhältnisse ungeändert bleiben. $\Phi^{(p)}$ ist also eine homogene Funktion ersten Grades dieser Massen $M_i^{(p)}$, (die nicht notwendig linear zu sein braucht); dieser Sachverhalt wird nach dem Eulerschen Theorem über homogene Funktionen durch die Gleichung ausgedrückt:

$$(73) \quad \Phi^{(p)} = \sum_i^{n_i} \frac{\partial \Phi^{(p)}}{\partial M_i^{(p)}} M_i^{(p)}.$$

Die hier auftretenden Größen

$$(74) \quad \frac{\partial \Phi^{(p)}}{\partial M_i^{(p)}} = \varphi_i^{(p)}$$

nennen wir passend die „spezifischen Potentiale“ der i -ten Komponente in der p -ten Phase setzen; mit der in (74) eingeführten Bezeichnung haben wir dann für das Potential $\Phi^{(p)}$ die Darstellung:

$$(75) \quad \Phi^{(p)} = \sum_i^{n_i} \varphi_i^{(p)} M_i^{(p)}.$$

Man erkennt aus der Definitionsgleichung (74), daß die spezifischen Potentiale $\varphi_i^{(p)}$ gänzlich unabhängig von den Absolutwerten der $M_i^{(p)}$ sind. Daß also Vergrößerung sämtlicher Massen der Phase im näm-

folgen Verhältnisse nicht auf Füllen und Xenner des Ausdrucks $\frac{\partial \Phi}{\partial M_i^{(a)}}$ in denselben Weise ein: der Vergrößerungsfaktor bleibt sich also erhalten. Demnach können die spezifischen Potentiale $q_i^{(a)}$ nur abhängen von den Massenverhältnissen sowie von Druck und Temperatur, kurz, wie wir sagen wollen, von der „inneren“ Beschaffenheit der Substanz; die Gesamtmasse $M^{(a)}$ der Phase bestimmt im Gegensatz dazu die „äußere“ Beschaffenheit. Da in jeder Phase α Massen unabhängiger Bestandteile, also $(\alpha - 1)$ Massenverhältnisse denselben auftreten, so haben wir im ganzen $(\alpha - 1)\beta$ Massenverhältnisse, die den „inneren“ Zustand bestimmen. Man nennt daher, zusammen mit Temperatur T und Druck p , diese Massenverhältnisse die „inneren Variablen“ des Systems, deren es also $(\alpha - 1)\beta + 2$ gibt. Als „äußere Variable“ treten dazu die β Gesamtmasse der einzelnen Phasen, so daß im ganzen $(\alpha\beta + 1)$ Variable vorhanden sind. Statt der hier betrachteten Massenverhältnisse ist es bequemer, die Massenkonzentrationen $k_i^{(a)}$ einzuführen. Dessen gibt es $\alpha\beta$, aber sie sind durch die β Relationen (71a) eingeschränkt auf $(\alpha - 1)\beta$ unabhängige Massenkonzentrationen, so daß wir unter Hypothese von Druck und Temperatur wieder $(\alpha - 1)\beta + 2$ „innerer Variable“ erhalten, wie vorher.

Nach den obigen Ausführungen können wir nach (71) und (73) schreiben:

$$(74) \quad \Phi = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^{\beta_{\alpha}} M_1^{(\alpha\beta)} q_1^{(\alpha\beta)} p_1^{(\alpha\beta)}, k_2^{(\alpha\beta)} \dots k_{\alpha-1}^{(\alpha\beta)}, T, p.$$

Betrachten wir nun eine unendlich kleine isotherme-isobare Veränderung, die wir durch das Symbol $d_{T,p}$ bezeichnen wollen. Dann ist

$$(75) \quad d_{T,p} \Phi^{(a)} = \sum q_i^{(a)} d M_i^{(a)},$$

da das zweite Glied, das bei totaler Differentiation von $q_i^{(a)} M_i^{(a)}$ auftreten muß, nämlich

$$\sum M_i^{(a)} d q_i^{(a)} = \sum M_i^{(a)} d \left(\frac{\partial \Phi^{(a)}}{\partial M_i^{(a)}} \right)$$

für sich verschwindet. Versucht man nämlich in diesem Gliede die Brackets der Differentialoperationen d und $\frac{\partial}{\partial M_i^{(a)}}$, so kann man dieses Glied schreiben:

$$\sum M_i^{(a)} d q_i^{(a)} = \sum \frac{\partial (\Phi^{(a)})}{\partial M_i^{(a)}} M_i^{(a)}.$$

Dabei ist man zu beachten, daß die Größe $d\Phi^{(a)}$ eine homogene Funktion zweiten Grades der Massen $M_i^{(a)}$ ist (weil $\Phi^{(a)}$ selbst eine solche ersten Grades ist). Die nachfolgende Anwendung des Eulerschen Theorems liefert also für den letzten Ausdruck in der Tat den Wert Null.

Jede Horizontalreihe hat denselben unteren Index und bezieht sich daher auf die nämliche Komponente, die durch sämtliche Phasen hindurch verläuft wird, da die oberen Indizes in jeder Horizontalreihe von 1 bis β wachsen. Jede Horizontalreihe sagt dann aus, daß im Gleichgewichte das isotherm-isobare spezifische Potential jeder Komponente in allen Phasen den nämlichen Wert hat, eine direkte Verallgemeinerung der uns bereits aus den vorangehenden Nummern für eine Komponente bekannten Gleichgewichtsbedingung.

Jede der α Horizontalreihen liefert $(\beta - 1)$ Gleichungen, also im ganzen, wie oben, $\alpha(\beta - 1)$ Gleichgewichtsbedingungen.

Daraus ergibt sich nun sofort ein ebenso wichtiger Schluß über die Anzahl der beim Gleichgewicht möglichen Phasen in folgender Weise: Die $\alpha(\beta - 1)$ Gleichgewichtsbedingungen (98) enthalten nur die inneren Variablen, nämlich die $(\alpha - 1)\beta$ unabhängigen Konzentrationen 1_i^* , sowie T und p , im ganzen also $(\alpha - 1)\beta + 2$ Variablen. Damit diese alle überbestimmt sind, was ja bedeuten würde, daß ein Gleichgewicht unmöglich wäre, darf die Zahl der Gleichgewichtsbedingungen (98) nicht größer sein als die obige Zahl der Variablen. Also muß sein:

$$\alpha(\beta - 1) \leq (\alpha - 1)\beta + 2,$$

oder:

$$(99) \quad \beta \leq \alpha + 2,$$

d. h. im Gleichgewichte kann die Zahl β der Phasen höchstens um 2 größer sein als die Zahl α der Komponenten.

Dieser Satz heißt die „Gibbssche Phasenregel“; von da werden wir in folgendes die notwendigsten Anwendungen machen.

99. Klassifikation der Systeme nach der Anzahl der Freiheitsgrade und der Komponenten; Beispiele zur Phasenregel.

Erstens können wir die Phasenregel noch etwas mechanischer fassen. Nehmen wir annehmend den Fall, daß $\beta = \alpha + 2$ ist, so stimmt die Anzahl der Gleichgewichtsbedingungen (98) gerade mit der der inneren Variablen überein; in diesem Falle sind also die letzteren vollständig bestimmt, d. h. das System kann nur bei ganz bestimmten Temperaturen und Drucken mit der Maximalzahl $(\alpha + 2)$ seiner Phasen im Gleichgewichte sein. Um den Zustand dieses von

$$(\alpha - 1)\beta + 2 = (\alpha - 1)(\alpha + 2) + 2$$

Koordinaten, nämlich von den $(\alpha - 1)(\alpha + 2)$ Konzentrationen sowie T und p , abhängigen Systems darzustellen, kann man sich einen $[(\alpha - 1)(\alpha + 2) + 2]$ -fachen Raum bedienen, dessen Koordinaten die Konzentrationen sowie T und p sind. Diesen Raum, in dem wir das System abbilden, wollen wir kurz das „Zustandsraum“ nennen. In ihm wird dann der Zustand des Systems in dem gerade betrachteten Falle

durch einen oder mehrere bestimmte Punkte dargestellt. Wir sagen in diesem Falle, das System habe keinen Freiheitsgrad oder sei „invariant“.

Ist die Anzahl der Phasen um eins geringer, also $\alpha + 1$, so übertrifft die Zahl der inneren Variablen die der Gleichgewichtsbedingungen (36) um eins; man kann also u. B. die Temperatur T willkürlich verschaffen, d. h. bei jeder Temperatur (oder auch bei jedem Druck) kann das System mit $(\alpha + 1)$ Phasen im Gleichgewichte sein. Lassen wir T kontinuierlich variieren, so beschreibt der das System im Zustandsraum darstellende Punkt eine Kurve, längs welcher der hier charakterisierte Gleichgewichtszustand möglich ist. Alle Konzentrationen sind ebenso wie der Druck hier Funktionen der Temperatur allein. In diesem Falle nennen wir das System „monovariant“, weil es einen Freiheitsgrad besitzt.

Ist weiter die Zahl der Phasen gleich α , d. h. gleich der Zahl der Komponenten, so bleiben von Druck und Temperatur willkürlich, d. h. auch bei beliebig vorgeschriebenem Druck und Temperatur lei ein Gleichgewichtszustand zwischen den α Phasen möglich. In diesem Falle bedeutet die Gesamtheit der die möglichen Gleichgewichtszustände darstellenden Punkte im Zustandsraum ein zweidimensionales Flächenstück; das System hat zwei Freiheitsgrade, da es durch p und T bestimmt wird: es ist nämlich „bivariant“.

Ist die Zahl der Freiheitsgrade noch größer, die Zahl der Phasen noch geringer, so nennt man diese Systeme schliesslich „multivariante“; sie erfüllen dann drei- und mehrdimensionale Gebiete im Zustandsraum.

Man erkennt, daß die Zahl der Phasen, vermehrt um die der Freiheitsgrade, gerade gleich $(\alpha + 2)$ ist, d. h. der um zwei vermehrten Anzahl der Komponenten. Nehmen wir jetzt eine etwas anschaulichere Bezeichnung ein, indem wir die Zahl der Phasen durch P , die der Freiheitsgrade durch F , die der Komponenten durch K bezeichnen, so können wir die Phasengleichung (36) offenbar auch so schreiben:

$$(36) \quad P + F = K + 2.$$

In dieser Fassung sind alle in den Nummern 40 bis 45 aufgeführten Gesetzmäßigkeiten als spezielle Fälle anzusehen.

Nehmen wir u. B. den Fall des Wassers; $K = 1$, da wir nur einen unabhängigen Bestandteil haben; also beträgt die Summe der Phasen und Freiheitsgrade stets 3. Es sind also maximal 3 Phasen nebeneinander möglich, wenn nämlich das System keinen Freiheitsgrad besitzt¹⁾; das ist der Fall beim Tripelpunkte des Wassers. Hat das System dagegen einen Freiheitsgrad, so sind längs gewisser Kurven alle Kombinationen je zweier Phasen nebeneinander im Gleichgewichte möglich,

¹⁾ Man vergl. hierzu die Schlußbemerkungen zu Nr. 44.

nichtlich lange die Schmelzkurve p_m der feste und flüssige, längs der Verdampfungskurve p_v der flüssigen und gasförmigen, längs der Sublimationskurve p_s der festen und gasförmigen Aggregatzustand. Hat endlich das System zwei Freiheitsgrade, so kann nur eine Phase (fest, flüssig oder gasförmig) existieren, und jeder von diesen Zuständen füllt gewisse Flächenstücke des Zustandsraumes (hier hier in die p - T -Ebene abgeprojiziert), also gewisse Teile dieser Ebene aus.

Ganz analog ist es beim Schmelz, bei dem wir gleichfalls eine Konjugierte ($K = 1$) haben. Auch hier ist die Summe der Phasen und Freiheitsgrade stets gleich 2, also können wieder maximal 2 Phasen nebeneinander im Gleichgewichte in gewissen Tripelpunkten existieren, denen es hier, in Anbetracht der vier möglichen Kombinationen von je drei Phasen, vier gibt. Je zwei Phasen können nebeneinander auftreten längs gewisser Linien, die in Nummer 34 ausführlich diskutiert sind. Eine Phase allein endlich kann viertel auftreten, und diese letzteren Gleichgewichtsstände sind möglich auf gewissen Flächenstücken des Zustandsraumes, der hier wieder in die p - T -Ebene abgeprojiziert ist. Die in Nummer 34 bei Betrachtung des Schmelzdiagramms aufgeworfene Frage, ob nicht vier Phasen nebeneinander im Gleichgewichte existieren können, ist durch die Phasengregel, wie man sieht, negativ beantwortet.

Die bisher betrachteten Systeme hatten alle nur eine Konjugierte, worwegen sie kurz als „Einstoffsysteme“ bezeichnet wurden. Ein Beispiel eines „Zweistoffsystems“ ($K = 2$) ist etwa das oben mehrfach erwähnte CaCO_3 . Ohne genauer auf sein Verhalten einzugehen, sei doch betont, daß hier, wenn ein Freiheitsgrad vorhanden ist, nie bei der Zersetzung in CaO und CO_2 , der Phasengregel gemäß drei Phasen (CaCO_3 , f.-c., CaO fest, CO_2 gasförmig) miteinander längs einer Kurve, der in Nummer 23 mitgeteilten Zersetzungscurve, im Gleichgewichte sind, während dies bei einem Einstoffsysteme nur in einzelnen isolierten Tripelpunkten der Fall sein kann.

Ein gut durchforschtes Zweistoffsystem ist das aus CaCl_2 und H_2O bestehende. Bei ihm sind experimentell folgende Phasen beobachtet:

1. Die Gasphase, die praktisch aus Wasserdampf besteht. Da CaCl_2 nicht flüchtig ist;

2. die flüssige Phase, die aus einer wässrigen Lösung eines oder mehrerer der unter 4 bis 9 aufgeführten Salze besteht;

3. festes H_2O (Eis);

4. festes CaCl_2 ;

5. festes $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

6. festes $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;

7. festes $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, α -Modifikation;

8. festes $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, β -Modifikation;

9. festes $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Die fünf letztgenannten Phasen sind feste Kristallhydrate, d. h. Kristalle, die pro Molekül CaCl_2 eine ganz bestimmte Molekülzahl H_2O , sogenannte Kristallwasser, gebunden enthalten.

Von diesen neuen Phasen können miteinander im Gleichgewicht existieren maximal vier, nämlich, wenn das System invariant ist. In der Tat sind folgende „Quadrupelpunkte“ beobachtet worden:

Konzentrische Phase	Temperatur	Druck
H_2O , $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gesättigte Lösung, Dampf	$- 54,2^\circ \text{C}$	sehr klein
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ges. Lösung, Dampf	$+ 26,2^\circ$	0,40 mm Hg
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ „ „ „	$26,2^\circ$	0,47 mm Hg
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ „ „ „	$30,4^\circ$	7,49 mm Hg
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ „ „ „	$44,2^\circ$	11,77 mm Hg
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ „ „ „	$173,2^\circ$	548 Atmosph.
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 gesättigte Lösung, Dampf	$280,2^\circ$	sehr viele Atmosph.

Der jedesmal auftretende Ausdruck „gesättigte Lösung“ soll in jedem Falle bedeuten, daß die Lösung mit dem beiden an erster und zweiter Stelle genannten festen Kristallen gesättigt ist.

Es je dreien sind die hier genannten Phasen längs gerader Kurven im Gleichgewicht: das System ist dann monovariant.

Wir gehen nicht näher auf diese Einzelheiten ein, verweisen den Leser vielmehr auf das ausführliche Werk von Bakhshi-Bonchbrom⁵⁾, das der Untersuchung und Bestätigung der Phasenregel gewidmet ist.

III. Abhängigkeit des Gleichgewichts von Druck und Temperatur.

Um festzustellen, wie das thermodynamische Gleichgewicht von Druck und Temperatur abhängt — eine Frage, die wir in den speziellen Fällen des Verdampfens, Schmelzens, Sublimierens usw. bereits erörtert haben — können wir gleichfalls von dem Ausdruck (76) für das thermodynamische Potential Φ ausgehen und eine der ursprünglichen Gleichgewichtslage des Systems unendlich benachbarte betrachten, indem wir T in $T + dT$, p in $p + dp$, endlich $M_i^{(1)}$ in $M_i^{(1)} + dM_i^{(1)}$ übergehen lassen. Die Veränderung, die Φ dadurch erfährt, wollen wir durch $d\Phi$ bezeichnen, und es ist offenbar, unter Berücksichtigung von (76):

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial p} dp + \sum_i \sum_r \nu_i^{(r)} dM_i^{(r)} + \sum_i \sum_r M_i^{(r)} d\nu_{i,r} \nu_i^{(r)}.$$

In dem letzten Gliede haben wir gemäß $d\nu_{i,r}$ geschrieben, um besonders hervorzuheben, daß diese Differentiationen bei konstantem T und p geschieden müssen. Aber nach Gl. (76) ist gerade dieser letzte Term gleich Null, und es ist offenbar:

⁵⁾ Bakhshi-Bonchbrom, Die isoperime Gleichgewichte von Standpunkts der Phasenlehre, Moskau 1934.

$$(86) \quad d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial p} dp + \sum_i \sum_j v_i^{(j)} dM_i^{(j)}.$$

Der Wert des thermodynamischen Potentials in der neuen Lage ist also:

$$(87) \quad \Phi = \Phi + d\Phi = \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial p} dp + \sum_i \sum_j v_i^{(j)} dM_i^{(j)}.$$

Die Ableitung nach T ist natürlich bei konstanten p und $M_i^{(j)}$, die nach p bei konstanten Werten von T und $M_i^{(j)}$ zu verstehen. Nun ist aber, gemäß der Gl. (73) des dritten Kapitels auf pag. 179 ganz allgemein:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -\frac{U + pV}{T}, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T},$$

also kann wir (87) schreiben:

$$(88) \quad \Phi = \Phi + \frac{U + pV}{T} dT - \frac{V}{T} dp + \sum_i \sum_j v_i^{(j)} dM_i^{(j)}.$$

Hill stellt diese neue Lage eine Gleichgewichtslage darstellen, so und gemäß

$$(89) \quad \delta_{L,p} \Phi = 0$$

sein, wo $\delta_{L,p}$ eine virtuelle Verschiebung bei konstanten T und p bedeutet, genau so, wie wir sie in Kr. 28 benutzt haben. Die virtuelle Verschiebung $\delta_{L,p}$ hat lediglich, um dies zu betonen, die Bedingungsgleichungen (82) zu erfüllen, wie dies in der Definition eines virtuellen Verschiebung liegt, ist aber sonst ganz willkürlich. Es braucht daher beispielsweise, wenn Φ eine Gleichgewichtslage des Systems charakterisiert, $\Phi + \delta_{L,p} \Phi$ keine Gleichgewichtslage zu sein. Das stellt bekanntlich im Widerspruch damit, daß $\delta_{L,p} \Phi = 0$ die Bedingung dafür ist, daß Φ eine Gleichgewichtslage charakterisiert. Denn das Gleichgewicht ist dadurch bekannt, daß bei jeder virtuellen Verschiebung $\delta_{L,p} \Phi = 0$ sein muß. Für die „variante“ Lage $\Phi + \delta_{L,p} \Phi$ würden daher im allgemeinen die Gleichgewichtsbedingungen (82) nicht zu gelten brauchen: das kann nur in den besonderen Fällen der Fall sein, in denen die gerade betrachtete virtuelle Verschiebung $\delta_{L,p}$ wieder zu einem neuen Gleichgewichtszustande hinführt.

Aus (88) folgt nun als Bedingung dafür, daß auch $\Phi + d\Phi$ eine Gleichgewichtslage darstellt:

$$(90) \quad \delta_{L,p} \Phi = \delta_{L,p} \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial T} + \frac{\partial \Phi}{\partial p} dT - \frac{V}{T} dp + \sum_i \sum_j \delta_{L,p} v_i^{(j)} dM_i^{(j)} \\ + \sum_i \sum_j v_i^{(j)} dM_i^{(j)} = 0.$$

Denn haben wir schon eine weiteren die Glieder mit dT und dp aufgelöst, weil ja dT und dp hier als konstant zu betrachten sind. Ferner

ist das erste Glied $\delta p_{\nu\mu} \Phi$ gleich Null, weil die ursprüngliche Lage Φ eine Gleichgewichtslage war. Auch das letzte Glied der obigen Gleichung kann vernachlässigt werden. Denn gemäß Gl. (92) ist ja:

$$\varphi_1^{(1)} = \varphi_1^{(2)} - \varphi_1^{(3)} = \dots = \varphi_1^{(n)} = \varphi_1,$$

d. h. unabhängig von dem oberen Index μ , so daß wir diese Glied schreiben können:

$$\sum_i \sum_{\mu} \varphi_i^{(\mu)} \delta M_i^{(\mu)} = \sum_i \varphi_i \sum_{\mu} \delta M_i^{(\mu)} = \sum_i \varphi_i \delta \sum_{\mu} M_i^{(\mu)}.$$

Nach (92) ist aber für jeden Wert von i die Summe $\sum_{\mu} \delta M_i^{(\mu)}$ gleich Null, so daß das letzte Glied ebenfalls in Fortfall gelangt. Neben wird (92) zu:

$$(93) \quad \frac{dE + p dV}{dT} dT - \frac{p}{T} dp + \sum_i \sum_{\mu} \delta p_{\nu\mu} \varphi_i^{(\mu)} \delta M_i^{(\mu)} = 0.$$

Daß wir hier für die $\varphi_i^{(\mu)}$ die Gültigkeit der Gleichgewichtsbedingungen (90) angenommen haben, ist nicht im Widerspruch mit dem oben über die Bedeutung von $\delta p_{\nu\mu}$ Gesagten; denn die $\varphi_i^{(\mu)}$ beziehen sich ja auf die unverschiebte Lage Φ , die nach Voraussetzung eine Gleichgewichtslage ist. Dagegen wurden bei allgemeinen die Größen $[\varphi_i^{(\mu)} + \delta p_{\nu\mu} \varphi_i^{(\mu)}]$ der Gleichgewichtsbedingung (90) nicht genügen.

Nach der allgemeinen Definition der Entropie S ist nun aber

$$dE + p dV = T dS;$$

das ist weiter, nach Multiplikation mit T^2 , gemäß (92):

$$(94) \quad T dS dT = T dV dp + T^2 \sum_i \sum_{\mu} \delta p_{\nu\mu} \varphi_i^{(\mu)} \delta M_i^{(\mu)} = 0.$$

Dies ist aber $T dS = dQ$ die (reversibel) während des d -Prozesses, d. h. während der gedachten virtuellen Verschiebung des Gleichgewichtes zugeführte Wärmemenge. Also können wir schreiben:

$$(95) \quad dQ dT = T dV dp = - T^2 \sum_i \sum_{\mu} \delta p_{\nu\mu} \varphi_i^{(\mu)} \delta M_i^{(\mu)}.$$

Diese Gleichung liefert das gewünschte Resultat; man erkennt aus ihr, wie das Gleichgewicht von einer Änderung der Temperatur T , des Druckes p und schließlich von einer Änderung der Massen $M_i^{(\mu)}$ beeinflußt wird. Es ist aus der Struktur der Formel auch sofort klar, daß der Temperaturkoeffizient verschwindet, wenn dQ , die Wärmemenge, die bei der gedachten virtuellen Verschiebung, zugeführt ist kein Dreiecksfeld vorhanden, wenn $dV = 0$, d. h. wenn der ganze virtuelle Prozeß ohne Volumenänderung vor sich geht. Endlich tritt Unabhängigkeit von den Massen $M_i^{(\mu)}$ ein, wenn die Größen $\delta p_{\nu\mu}$ verschwinden.

Deshalb kann sich Gl. (95) durch dT dividieren:

$$(95a) \quad dQ = T dV \frac{dp}{dT} = - T^2 \sum_i \sum_{\mu} \delta p_{\nu\mu} \varphi_i^{(\mu)} \frac{dM_i^{(\mu)}}{dT}.$$

so erhält man eine Formel, die — wenigstens die linke Seite — stark an die Clausius-Clapeyronsche Gl. (84) erinnert. In der Tat werden wir sehen, daß (85) bzw. (85a) eine weitgehende Verallgemeinerung desselben darstellt und sie als speziellen Fall enthält.

In der Form (84) liefert die Gleichung übrigens ein Mittel, um die Änderung der Entropie S bei dem vorgenannten virtuellen Prozeß zu berechnen, was in einem Spezialfall nachher gesehen soll.

Wenden wir zunächst die Gl. (84) auf den Fall $\beta = \alpha + 1$ an, in dem die Zahl der Phasen um eine größer ist als die der Komponenten. Dieser Fall wird vielfach als der des „vollständigen heterogenen Gleichgewichts“ bezeichnet. Dahin gehören die Prozesse des Verdampfens, Schmelzens, Sublimierens, der allseitigen Umwandlung der Schwefelsäure, der thermischen Dissoziation des Kaliumcarbonats, die wir früher besprochen haben. In diesem Falle hängt auch der Phasenzustand allein Druck p und stoffliche Konzentrationen $x_i^{(\alpha)}$, lediglich von der Temperatur T ab und eine virtuelle Verschiebung δx_{β} , die also die Temperatur T unverändert läßt, führt wieder — was im allgemeinen nicht der Fall ist, wie wir oben ausführlich besprochen haben — zu einem neuen Gleichgewichtszustand. Dann vereinfacht sich Gl. (84) erheblich, indem $\delta x_{\beta} x_i^{(\beta)} = 0$ wird, da ja die Konzentrationen $x_i^{(\beta)}$ von denen $x_i^{(\alpha)}$ allein abhängt, wegen der Konstanz von T gar nicht gesehen werden. Die rechte Seite von (84) kommt also in Fortfall, und wir erhalten:

$$(86) \quad \delta Q = TS T \frac{dx}{dT}.$$

Diese Gleichung stimmt für den Fall $\alpha = 1$, d. h. einer Komponente, mit der Clausius-Clapeyronschen überein; denn in diesem Falle ist $\beta = 2$, also liegt der Fall eines einseitigen Stoffs in zwei Phasen vor (z. B. Verdampfung usw.). Es treten also in unserer Beschränkungswelt zwei Massen M_1' und M_1'' auf, von denen die erste sich etwa auf die flüssige, die zweite etwa auf die gasförmige Phase bezieht. Ihre Gesamtmenge ist konstant, also haben wir als Bedingungsgleichung:

$$\delta M_1' = - \delta M_1''.$$

Wir können mithin setzen:

$$\delta Q = L_{12} \delta M_1'',$$

$$\delta T = (v'' - v') \delta M_1'',$$

wo L_{12} etwa die Verdampfungswärme, allgemein die Umwandlungswärme bei dem δ -Prozeß bedeutet, und v'' bzw. v' die spezifischen Volumina nach und vor der Umwandlung sind. Damit geht (86) völlig in die Clausius-Clapeyronsche Gleichung, für die Mischbarkeit geschrieben, über:

$$L_{12} = T (v'' - v') \frac{dp}{dT}.$$

Esam oben verfaßt es sich mit der Dissoziation des CaCO_3 , was hier auszuführen wohl nicht notwendig ist. In diesem Sinne läßt sich jeder spezielle Gleichgewichtszustand vollkommen untersuchen.

Hier möge man noch verifiziert werden, daß die aus (VI) berechnete Entropieänderung genau denselben Wert hat, den wir früher, in Nr. 56, für diesen Fall gefunden hatten. Wir können hier $\alpha = 1$, $\beta = 0$ wie oben setzen:

$$\Delta S = (s'' - s') \pm M_1''.$$

$$\Delta T = (s'' - s') \pm M_1''.$$

also ist nach Gl. (95):

$$s'' - s' = (s'' - s') \frac{d^2 s}{d^2 p},$$

und die rechte Seite ist, nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, gleich $\frac{1}{T}$, so daß hier die Änderung der spezifischen Entropie folgt:

$$s'' - s' = \frac{1}{T}.$$

was, abgesehen von der etwas veränderten Bezeichnungswesen, genau mit Gl. (98) übereinstimmt.

51. Dampfdruck, Sublimationsdruck, Sublimationsveränderung einer Lösung.

Wegen seiner großen Bedeutung für Physik und Chemie wollen wir auch den Fall $\alpha = 1$, $\beta = 1$ wenigstens nach einer bestimmten Richtung hin verfolgen. Betrachten wir nämlich die Lösung eines Salzes in einem flüssigen Lösungsmittel und untersuchen das Gleichgewicht zwischen der Lösung und ihrem gesättigten Dampf, so haben wir es mit zwei Phasen ($\beta = 1$) zu tun, einer flüssigen, oben der Lösung, und der Dampfphase. Da bei dem betrachteten Vorgange weder der gelöste noch der gelöste Stoff einer chemischen Zusammensetzung ändert, so können wir offenbar jedes von ihnen als Komponente im Gibbs'schen Sinne ansehen, unabhängig ihrer beliebigen komplizierten Zusammensetzung aus verschiedenen Elementen. Es ist also $\alpha = 1$.

Betrachtet man diesen Fall allgemein, so hat man vier Massen M_1' , M_1'' , M_2' , M_2'' zu unterscheiden, da im allgemeinen jede Komponente in jeder Phase auftreten wird. In sehr vielen Fällen jedoch tritt das in der Flüssigkeit gelöste Salz nicht in der Dampfphase auf; theoretisch ist das zwar, streng genommen, nicht möglich, aber praktisch doch in sehr vielen Fällen mit außerordentlicher Annäherung erfüllt. Dann nennt man das gelöste Salz ein „nichtflüchtiges“. Betrachten wir die Dampfphase durch zwei, die flüssige Phase durch einen oben Strich, das Lösungsmittel (erste Komponente) mit dem Index 1, das Salz (zweite Komponente) mit dem Index 2, so ist nach den oben gemachten Voraussetzungen $M_2'' = 0$ und bleibt es demnach, welche Verbindungen auch vor sich

gehen mögen. Da wir immer als äußere Bedingungen die Konstanz der Massen der beiden Komponenten haben, so folgt:

$$(54) \quad \begin{cases} M_1' + M_1'' = M_1, \\ M_2' = M_2, \end{cases}$$

wo M_1 und M_2 feste, durch die Versuchshebedingungen gegebene, natürlich positive, Konstanten sind. Für jede Veränderung (δ oder d) folgt daraus weiter:

$$(55) \quad \begin{cases} \delta M_1' = -\delta M_1'' & \text{bzw. } dM_1' = -dM_1'', \\ \delta M_2' = \delta M_2'' = 0 & \text{bzw. } dM_2' = dM_2'' = 0. \end{cases}$$

Entsprechend den zwei Komponenten in zwei Phasen haben wir im allgemeinen auch vier spezifische Potentiale $\varphi_i^{(a)}$ zu unterscheiden:

$$\varphi_1', \varphi_1'', \varphi_2', \varphi_2'',$$

so daß die das Gleichgewicht betreffende Gl. (53), allgemein geschrieben, lautet: worin:

$$(56) \quad \begin{cases} \delta Q + T \delta T = T \delta T + \delta p \\ = -T^2 \left[\delta \varphi_1' dM_1' + \delta \varphi_1'' dM_1'' + \delta \varphi_2' dM_2' + \delta \varphi_2'' dM_2'' \right], \end{cases}$$

Infolge des speziellen von uns gewählten Falls der Lösung eines nichtfindigen Systems, d. h. infolge der Bedingungen (53), geht diese Gleichung über in:

$$(57) \quad \delta Q + T \delta T = T \delta T + \delta p = -T^2 \left[-\delta \varphi_1' + \delta \varphi_1'' \right] dM_1'',$$

wobei das Zeichen δ , wie vorher, eine unendlich kleine Veränderung bei konstantem φ und p bedeutet, also genauer $d\varphi_p$, zu schreiben wäre. Durch den $d\varphi_p$ -Prozess werden also nur die Konzentrationen M_1'' geändert, d. h. die Massen M_1'' . Deshalb kann man zunächst allgemein weiter schreiben:

$$\begin{aligned} d\varphi_1' &= -\frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1'} dM_1' + \frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_2'} dM_2', \\ d\varphi_1'' &= -\frac{\partial \varphi_1''}{\partial M_1'} dM_1'' + \frac{\partial \varphi_1''}{\partial M_2'} dM_2'', \end{aligned}$$

was sich, wiederum infolge der Bedingungen (53), vereinfacht auf:

$$(58) \quad \begin{cases} \delta \varphi_1' = -\frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1'} dM_1' = -\frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1''} dM_1'', \\ \delta \varphi_1'' = \frac{\partial \varphi_1''}{\partial M_1''} dM_1''. \end{cases}$$

Damit wird die Gleichgewichtsbedingung (57) zu:

$$(59) \quad \delta Q + T \delta T = T \delta T + \delta p = -T^2 \left[\frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1''} + \frac{\partial \varphi_1''}{\partial M_1''} \right] dM_1'' dM_1''.$$

Auch diese läßt sich noch erheblich weiter vereinfachen. Das Gesamtpotential Φ'' der Dampfphase setzt sich nach der Definition (78)

folgendermaßen mit den Massen M_1'' und M_2'' sowie dem spezifischen Potentialen φ_1'' und φ_2'' ausgedrückt:

$$\Phi'' = M_1'' \varphi_1'' + M_2'' \varphi_2'' ,$$

die mit Rücksicht auf (94) wird:

$$(100) \quad \Phi'' = M_2'' \varphi_2'' .$$

Ferner ist nach der Definitionsgleichung (74) hier:

$$(101) \quad \frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} = \varphi_1'' .$$

Differentiiert man Gl. (100) partiell nach M_1'' , so folgt:

$$\frac{\partial \Phi''}{\partial M_1''} = \varphi_1'' + M_2'' \frac{\partial \varphi_2''}{\partial M_1''} ,$$

und unter Berücksichtigung von (101):

$$(102) \quad 0 = \frac{\partial \varphi_2''}{\partial M_1''} .$$

Durch wird die Gleichgewichtsbedingung (99) schließlich:

$$(103) \quad \delta Q \delta T = T \delta T \delta p = - T^2 \frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1'} \delta M_1' \delta M_2' .$$

Darin trägt die rechts auftretende Größe $\left(\frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1'}\right)$ nur von der inneren Beschaffenheit der flüssigen Phase, d. h. vom Druck p , der Temperatur T und den Konzentrationen k_1' und k_2' ab, von denen aber nur eine unabhängig ist. Da uns diese Größe im folgenden immer wieder begegnen wird und mit einem wichtigen Begriffe aus der Theorie der Lösungen, dem „osmotischen Drucke“, in enger Beziehung steht, wollen wir ein besonderes Zeichen dafür einführen. Wir schreiben:

$$(104) \quad \frac{\partial \varphi_1'}{\partial M_1'} = - \frac{M_1'}{M_2'} \pi .$$

Diese Form ist nämlich aus Gründen der Bequemlichkeit gewählt, die gleich näher hervorzuheben werden. Also wird schließlich:

$$(105) \quad \delta Q \delta T = T \delta T \delta p = T^2 \frac{M_1'}{M_2'} \pi \delta M_1' \delta M_2' .$$

Darin hat von der Ausdruck $\frac{M_1'}{M_2'} \delta M_2'$ eine einfache physikalische Bedeutung. Bei Lösungen pflegt man nämlich — namentlich in der physikalischen Chemie, aber abweichend von unserer bisherigen Definition — den Quotienten $\frac{M_1'}{M_2'}$, d. h. das Verhältnis Mass des gelösten Stoffes Mass des Lösungsmittels, als „Konzentration der Lösung“ zu bezeichnen. Natürlich steht die so definierte Konzentration, für die wir den Buchstaben k ohne jeden Index und Strich benutzen wollen, in einer einfachen Beziehung zu den bisher benutzten Konzentrationsgrößen

k_1' und k_2' . Nehmen wir die neue Definition der Konzentration für Lösungen an, so ist also

$$(106) \quad k = \frac{M_1'}{M_1},$$

und folglich:

$$dk = \frac{M_1' dM_1' - M_1' dM_1}{M_1^2},$$

und da $dM_1' = 0$ ist, einfacher:

$$(107) \quad dk = -\frac{M_1'}{M_1^2} dM_1 = +\frac{M_1'}{M_1^2} M_1''.$$

Durch wird die Gleichgewichtsbedingung (98):

$$(108) \quad \delta Q dT - T \delta F dp = + T^2 p dk \delta M_1''.$$

Darin ist δQ die von außen zuzuführende Wärmemenge, wenn die Masse $\delta M_1''$ aus der ersten Phase in die zweite übertritt, also ist

$$k_1 = \frac{\delta Q}{T \delta M_1''},$$

die zur Verdampfung von einem Gramm Lösungsmittel nötige Wärmemenge oder die sogenannte „Verdampfungswärme der Lösung“; der Index 1 soll auf die Lösung mit der Konzentration k hindeuten. Ebenso ist

$$v_1 = \frac{\delta V}{\delta M_1''}$$

die Volumveränderung, die beim Verdampfen von einem Gramm Lösungsmittel (natürlich bei konstantem T und p) auftritt. Setzen wir diesen Ausdruck in Gl. (108) ein und ableiten durch T^2 , so erhalten wir schließlich folgende Beziehung:

$$(109) \quad \frac{\delta}{\delta M_1''} dT - \frac{\delta}{\delta M_1''} dp = p dk = 0.$$

Von demnach irgendeine Veränderung des Gleichgewichts vor sich geht, durch die T in $T + dT$, p in $p + dp$, k in $k + dk$ übergeführt wird, so sind die Differentiale der Temperatur, des Druckes und der Konzentration durch die obige Relation miteinander geknüpft, in ganz ähnlicher Weise, wie durch die Zustandsgleichung eines homogenen Stoffes dT , dp und dk miteinander verbunden sind. Man kann daher (109) direkt als die differentielle Form der Zustandsgleichung der Lösung in Verbindung mit deren gesättigtem Dampf bezeichnen.

Mit Ausnahme der Größe p , deren Maßbarkeit und physikalische Bedeutung wir in der nächsten Nummer erörtern werden, sind bereits jetzt alle in (109) vorkommenden Größen leicht der Messung zugänglich, worin die Bedeutung dieser Gleichung besteht.

Wir wollen nun dies durch (108) gelieferten Wert von dp bilden:

$$(110) \quad dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_k dT + \left(\frac{\partial p}{\partial k} \right)_T dk = \frac{k}{p} \frac{\delta Q}{T} dT - \frac{T^2}{v_1} dk.$$

Wegen der Unabhängigkeit von dT und dk zerfällt sie sofort in die beiden folgenden Formeln:

$$(111) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_k = \frac{h}{T^2 v_1},$$

$$(112) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial k}\right)_T = -\frac{p v_1}{v_2}.$$

Da wir der Reihe nach besprechen wollen,

Die erste, Gl. (111), entspricht der Form nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung (31). Sie geht in diese über, wenn $h = 0$ ist, was dem Grenzfalle reinen Lösungsmittels entspricht. Während aber bei der Verdampfung reinen Lösungsmittels ($h = 0$) der Druck p lediglich eine Funktion der Temperatur ist, ist bei einer Lösung ($h \neq 0$) der Druck (der natürlich in beiden Phasen derselbe ist) auch noch von der Konzentration k abhängig, wie man z. B. aus Gl. (112) ersieht. Deshalb ist bei dem Differentialquotienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_k$ der Index k beigefügt, durch den derselbe erst eine bestimmte Bedeutung erlangt. Man kann mit der Gültigkeit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung für das Verdampfen einer Lösung auch direkt durch die Überlegung klar machen, daß bei Konstanzhaltung der Konzentration des System (Lösung/Dampf) monovariant ist, sich also dasselbe bei der Verdampfung (oder allgemein: Aggregatzustandsänderung) genau so verhalten muß, wie z. B. das System (Flüssig/Dampf). v_1 kann man mit hinreichender Genauigkeit gleich dem spezifischen Volumen des Dampfes setzen, da das der Lösung dagegen verschwindet. Nimmt man für den Dampf auch noch die Gültigkeit der idealen Gasgleichung an, $\left(p v_1 = \frac{RT}{m}\right)$, so folgt aus (111):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_k = \frac{h}{T^2} \frac{m}{p},$$

oder:

$$(113) \quad l_k = \frac{RT^2}{m} \left(\frac{\partial \log p}{\partial T}\right)_k.$$

Diese Gleichung erlaubt prinzipiell durch Messung von l_k , der auf ein Gramm bezogenen Verdampfungswärme der Lösung, die Abhängigkeit des Dampfdruckes der Lösung von der Temperatur zu bestimmen. Es ist nur darauf zu achten, daß durch das Verdampfen die Konzentration k nicht geändert wird, was natürlich nur angedeutet realisierbar ist, nämlich dadurch, daß man die Menge der Lösung so groß wählt, daß das Verdampfen von einem Gramme Lösungsmittel praktisch nichts ausmacht.

Bezeichnen wir für das reine Lösungsmittel die entsprechenden Größen (l, p) durch den Index 0, so gilt für diese die Clausius-Clapeyronsche Gleichung:

$$(114) \quad l_0 = \frac{RT^2}{m} \left(\frac{\partial \log p_0}{\partial T}\right)_0.$$

Der Index k ist hier trivial überflüssig, weil selbstverständlich, da $z = 0$ ist: wir haben ihn der Gleichseitigkeit halber beibehalten. Die Subtraktion der beiden letzten Gleichungen ergibt nun:

$$(114) \quad l_1 - l_0 = \frac{RT^0}{\alpha} \left(\frac{\beta}{RT^0} \log \frac{p}{p_0} \right)_1.$$

Die Differenz ist im allgemeinen keineswegs gleich Null, sondern hat eine bestimmte physikalische Bedeutung, die zuerst Kirchhoff in einer berühmten Abhandlung dargestellt hat. Er stellt in diesem Zweck folgende Überlegung an: Wenn ein Gramm Lösungsmittel bei konstanter Konzentration, d. h. von einer sehr großen Menge Lösung, verdunstet, so muß dazu die Wärmemenge l , und die Arbeit $= p v$, zugeführt werden; letztere dient dazu, das Flüssigkeitsvolumen auf das entsprechende Gasvolumen zu heben. Umgekehrt: bringt man durch isotherme Kompression bei der Temperatur T unter dem konstanten Dampfdruck p der Lösung ein Gramm Dampf zur Kondensation, so ist die Summe der von außen zugeführten Wärme und Arbeit, d. h. die Zunahme der spezifischen inneren Energie u gleich:

$$u_1 - u_0 = -l + p v_1 = -l + \frac{RT}{\alpha}.$$

Das nämliche Resultat kann aber auch folgendermaßen erzielt werden: Man kondensiert zuerst ein Gramm Dampf unter dem konstanten Dampfdruck p_0 des reinen Lösungsmittels, was die äußere Zufuhr von $-l_0 + p_0 v_1 = -l_0 + \frac{RT^0}{\alpha}$ an Arbeitsäquivalenten erfordert; dann muß man diesem ein Gramm flüssigen Lösungsmittels noch zu der Lösung zugeben der Konzentration α (baldwiesene Konzentration als sehr groß zu betrachten ist) hinzulügen. Dabei ist im allgemeinen noch das Wärmereserve λ , die von Kirchhoff so genannte „Verdampfungswärme“ zuzuführen. Da hier derselbe Endzustand von demselben Anfangszustand erreicht ist, so ist die Energieänderung $u_1 - u_0$ die nämliche und hier ausdrückbar durch:

$$u_1 - u_0 = -l_0 + \frac{RT^0}{\alpha} + \lambda,$$

also ergibt der Vergleich:

$$(115) \quad l_1 - l_0 = -\lambda.$$

Durch ist die physikalische Bedeutung der fraglichen Differenz klargestellt, und (115) wird zu der Kirchhoffschen Gleichung:

$$(116) \quad -\lambda = \frac{RT^0}{\alpha} \left(\frac{\beta}{RT^0} \log \frac{p}{p_0} \right)_1.$$

Experimentell wird die Verdampfungswärme gemessen, indem man zu einer sehr großen Menge Lösung ein Gramm Lösungsmittel hinzugebt; die dabei auftretende Wärmetönung ergibt, negativ genommen, λ . Bemerkenswert ist hier noch, daß in der Chemie λ , wie alle Wärmetönungen, mit

dem ungeklärten Verbleiben wie hier genommen wird; dies ist bei der Formulierung der folgenden Sätze zu beachten.

Die allgemeine Forderung von (117), daß $\frac{p}{p_0}$ mit der Temperatur zunimmt, wenn λ negativ, dagegen abnimmt, wenn λ positiv ist, hat sich bestätigt; eine genau quantitative Prüfung der Formel steht noch aus, da die Messungen sehr schwierig sind.

Es ist klar, daß bei immer weiter fortschreitender Verdünnung einer Stammlösung, d. h. bei immer mehr abnehmender Konzentration λ , schließlich λ sich der Null nähern muß, da man sich auf diese Weise schließlich dem Grenzfall reines Lösungsmittels nähert. Mit anderen Worten: für sehr verdünnte Lösungen ist die Verdampfungswärme $\lambda = 0$. Für diesen Grenzfall gilt nach (117):

$$\frac{p}{p_0} = \text{Const.},$$

oder auch:

$$(118) \quad \frac{p - p_0}{p} = \text{Const.}$$

Den Ausdruck $\frac{p - p_0}{p}$ nennt man die „relative Dampfspannungsänderung“, und so läßt sich die letzte Gleichung dahin ausdrücken: „Für sehr verdünnte Lösungen ist die relative Dampfspannungsänderung für alle Temperaturen die nämliche“. Dieser Satz ist tatsächlich von v. Babo experimentell gefunden worden, und zwar bevor die Theorie gegeben wurde. v. Babo hatte zwar mit sehr verdünnten Lösungen experimentiert, hielt aber sein Ergebnis irrthümlich auch bei konzentrierten Lösungen für richtig, was mit (117) aber im Widerspruch steht. Erst die thermodynamische Theorie hat den Charakter der v. Baboschen Regel als den eines „Grenzsatzes“ festgestellt.

Gehen wir nun zur Betrachtung von (112) über; auch diese Gleichung ist von großer Wichtigkeit. Die schon vorher konstatierte Unabhängigkeit der Drücke p und p_0 , d. h. die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer Lösung von der Konzentration, eröffnet hier eine quantitative Formulierung. Und zwar läßt sich leicht zeigen, daß $g < p_0$ ist, d. h., daß wir es stets mit einer Druckerniedrigung zu tun haben. Denn da p_0 der Druck des über reinem Lösungsmittel gesättigten Dampfes, schon der maximale Druck desselben ist, so muß in der Tat p kleiner als p_0 sein, da sonst sofort Kondensation eintreten würde, d. h. kein Gleichgewicht bestehen könnte. Nach (112) folgt daraus, daß die Größe g stets positiv ist, was für das folgende wichtig werden wird.

Gl. (112) gestattet für sehr verdünnte Lösungen eine angenäherte Integration in folgender Weise. Es ist leicht:

$$p - p_0 = - \int_{p_0}^p \frac{p}{p_0} d\lambda,$$

oder, wenn gemäß der früher gemachten Annahme $r_1 = \frac{RT}{p}$ gesetzt wird:

$$T - T_0 = - \frac{n}{R} \int_0^k p \varphi dk.$$

Wegen der Kleinheit des Integrationsintervalles (d. h. weil k sehr klein ist) können p und φ als unabhängig von k betrachtet und von das Integrationszeichen gezogen werden, woraus sich ergibt:

$$(117) \quad T - T_0 = - \frac{n}{R} p \varphi k.$$

d. h. „Für sehr verdünnte Lösungen ist die relative Dampfspannungsverminderung proportional der Konzentration“. Auch dieses Grenzgesetz ist experimentell (von Willner) gefunden worden.

Die beiden Gleichungen (111) und (112) entsprechen dem Sieden bei konstanter Temperatur und konstanter Konzentration. Wir wollen zunächst (108) noch für $p_p = 0$ spezialisieren, d. h. für den Fall konstanter Druckes. Dann erhält man aus (108) eine Gleichung für $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p$, d. h. für die Änderung des Siedepunktes mit der Konzentration der Lösung. Und zwar folgt:

$$(118) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = \frac{T_0 \varphi}{k}.$$

Da $\varphi > 0$ ist, so bedeutet das, daß bei dem gleichen Drucke der Siedepunkt einer Lösung höher liegt als der des reinen Lösungsmittels. Für sehr kleine Konzentrationen können wir, ähnlich wie vorher, eine angenäherte Integration vornehmen (T_0 sei der Siedepunkt des Lösungsmittels):

$$(119) \quad T - T_0 = \int_0^k \frac{T_0 \varphi}{k} dk = \frac{T_0 \varphi}{k} k,$$

d. h.: Für sehr verdünnte Lösungen ist die Siedepunktverhöhung proportional der Konzentration.

Wir haben bisher angenommen, die mit der Lösung koexistierende Phase sei die dampfförmige, in der das Lösungsmittel allein vorhanden ist. Aber die Formeln gelten offenbar ganz ebenso, wenn z. B. die Lösung mit der festen Phase des reinen Lösungsmittels im Gleichgewicht steht. Nur mit der flüssigen Phase des reinen Lösungsmittels ist, wenigstens ohne weiteres, kein Gleichgewichtszustand möglich, da in beiden Phasen der Druck verschieden ist; auf diesen Fall gehen wir in der nächsten Nummer ein. Insbesondere aber gelten die Gleichungen (111), (112) und (118) bzw. die daraus abgeleiteten auch für den Fall des Gefrierens des reinen Lösungsmittels, wie wir sagen können. Dabei bedeutet dann T die Gefrier- (oder Schmelz-) Temperatur; k ist, wenigstens zunächst genommen, die Schmelzkonzentration der Lösung bei kon-

starker Konzentration, aber. Uns interessiert hier besonders, weil experimentell sehr wichtig, der Gl. (120) bzw. (121), die uns eine Aussage über die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Konzentration liefert. Und zwar ist zu beachten, daß beim Gefrieren von ein Unlösliches Lösungsmittel ($-L$) die Schmelzwärme ist, da dann positive Wärme nach außen abgeben wird (zugeschrieben, wie beim Verdampfen). Es folgt also aus (120), da jetzt $i_1 < 0$ ist:

„Der Gefrierpunkt einer Lösung liegt tiefer, als der des Lösungsmittels“, und speziell aus (121):

„Die Gefrierpunktverminderung sehr verdünnter Lösungen ist proportional der Konzentration“.

Letzteres Gesetz ist experimentell von Raoult gefunden worden.

Als hier angeregten Gesichtspunkten werden im nächsten Kapitel von einem etwas veränderten Standpunkte aus verfaßt und vervollständigt werden.

Hier sei nur noch darauf hingewiesen, daß vermittle der Gleichungen (91) oder (94a) tatsächlich auch der allgemeine Fall $\alpha = 2$, $\beta = 2$ vollkommen erledigt werden kann, in dem also beide Komponenten wirklich in beiden Phasen auftreten (biphenale binäre Gemische). Es sei daher etwa auf die Thermodynamik von Flückiger verwiesen.

§1. Der osmotische Druck von Lösungen.

Bereits in der vorigen Nummer ist darauf hingewiesen worden, daß eine Lösung sowohl mit ihrem gesättigten Dampfe als auch mit der freien Phase des Lösungsmittels im Gleichgewichte sein kann, weil in beiden Fällen Druck- und Temperaturgleichgewicht sich herstellen läßt. Dagegen ist dies nicht möglich zwischen dem flüssigen Phasen der Lösung einerseits und des Lösungsmittels andererseits. In diesem Falle tritt sofortige Vermischung ein; ein Gleichgewicht ist unmöglich.

Ein solches kann jedoch — das ist der Gedanke von van't Hoff — hergestellt werden, wenn man die beiden Phasen durch eine semipermeable Wand trennt, die nur für das Lösungsmittel, nicht für den gelösten Stoff durchlässig ist.

Wir können dabei den nämlichen Weg einschlagen, den wir in dem Satze von 58 und 60 benutzt haben. Nennen wir das Potential der Lösung Φ , das des Lösungsmittels Φ'' , so ist zunächst:

$$(122) \quad \begin{cases} \Phi = M_1' p_1' + M_2' p_2' \\ \Phi'' = M_1'' p_1'' \end{cases}$$

und das Gesamtpotential Φ ist gleich:

$$(123) \quad \Phi = \Phi' + \Phi''.$$

Ferner sind, wie bisher, die Massen M_1' , M_1'' , M_2 an die Beziehungen gebunden:

$$(134) \quad \begin{cases} M_1' + M_1'' = M_1, \\ M_2' = M_2, \end{cases}$$

wo M_1 und M_2 gegebene positive Konstanten sind;

Für das Gleichgewicht gilt wieder:

$$\dot{\epsilon}_{T,p}\Phi = \dot{\epsilon}_{T,p}\Phi' + \dot{\epsilon}_{T,p}\Phi'' = 0.$$

Diese Gleichung gilt umgekehrt:

$$(M_1' \dot{\epsilon}_{T_1} + M_2' \dot{\epsilon}_{T_2} + M_1'' \dot{\epsilon}_{T_1''}) + \tau_1' \delta M_1' + \tau_2' \delta M_2' + \tau_1'' \delta M_1'' = 0.$$

Gemäß Gl. (76) versteht man, daß die Partner der drei ersten Terme, und so ähnlich, wie früher, übrig:

$$(135) \quad \tau_1' \delta M_1' + \tau_2' \delta M_2' + \tau_1'' \delta M_1'' = 0.$$

Die äußeren Bedingungsbedingungen (134) geben die varierte Form:

$$(136) \quad \begin{cases} \delta M_2' + \delta M_2'' = 0, \\ \delta M_1' = 0. \end{cases}$$

Multipliziert man mit zwei Lagrange'schen Multiplikatoren α_1 und α_2 und addiert zu (135), so folgt:

$$(\tau_1' + \alpha_1) \delta M_1' + (\tau_2' + \alpha_2) \delta M_2' + \tau_1'' \delta M_1'' = 0,$$

und das liefert nach der bekannten Schlussweise des Kalküls:

$$\tau_1' + \alpha_1 = 0,$$

$$\tau_1'' + \alpha_1 = 0,$$

$$\tau_2' + \alpha_2 = 0;$$

d. h.

$$(137) \quad \begin{cases} \tau_1' = \tau_1'', \\ \tau_2' = \text{unbestimmt.} \end{cases}$$

Das spezifische Potential der ersten Komponente hat also, wie früher in beiden Phasen den nämlichen Wert. Daß das Potential τ_2' des gelösten Stoffes unbestimmt bleibt, legt es der speziellen Voraussetzung, daß der gelöste Stoff nur in einer Phase auftritt: diese Unbestimmtheit bedeutet offenbar, daß Gleichgewicht bei beliebiger Konzentration möglich ist.

Um weiter den Einfluß des Drucks und der Temperatur auf das Gleichgewicht zu untersuchen, verfahren wir genau so, wie in Nr. 20. Indem wir von einer Gleichgewichtslage ausgehend, in der das Potential den Wert Φ habe, zu einer benachbarten Lage $\Phi + d\Phi$ übergehen und nach der Bedingung fragen, unter der auch diese eine Gleichgewichtslage ist. Für das Potential Φ der Nachbarlage finden wir:

$$\Phi = \Phi + d\Phi = \Phi + \frac{\tau\Phi}{T} dT + \frac{p\Phi}{p} dp + \sum_i \sum_j \tau_i^{(j)} dM_i^{(j)}.$$

aber spezialisiert auf die zwei hier vorhandenen Phasen, in denen wir aber bei gleicher Temperatur die Drücke als verschieden annehmen müssen (p' und p''):

$$\bar{\Phi} = \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial p'} dp' + \frac{\partial \Phi}{\partial p''} dp'' + \sum_i \sum_j v_i^{(j)} dM_i^{(j)},$$

oder, indem wir die allgemeine thermodynamische Beziehung (72) des dritten Kapitels heranziehen:

$$(136) \quad \bar{\Phi} = \Phi + \frac{U' + p'V'}{T} dT + \frac{U'' + p''V''}{T} dT - \frac{p'}{T} dp' - \frac{p''}{T} dp'' + \sum_i \sum_j v_i^{(j)} dM_i^{(j)}.$$

Darin bedeuten U' und U'' die inneren Energien der beiden Phasen, V' und V'' ihre Volumina. Durch die durch $\bar{\Phi} = \Phi + d\Phi$ charakterisierte Lage eine Gleichgewichtslage sei, daß $\delta_{T,p} \bar{\Phi} = 0$ sein, und das gilt, da auch $\delta_{T,p} \Phi = 0$ ist, weil die ursprüngliche Lage ja auch eine Gleichgewichtslage war:

$$(137) \quad \left\{ \delta_{T,p} \bar{\Phi} = \frac{U' + p'V'}{T} dT + \frac{U'' + p''V''}{T} dT - \frac{dp'}{T} - \frac{dp''}{T} + \sum_i \sum_j \delta_{T,p} v_i^{(j)} dM_i^{(j)} = 0. \right.$$

Darin bedeuten nach dem ersten Hauptsatz die beiden ersten Glieder zusammen, abgesehen von dem Faktor $\frac{1}{T}$, die Wärmemenge δQ , die bei dem δ -Prozess von außen zugeführt werden muß, also ist weiter:

$$(138) \quad \delta Q dT - T \delta p' dp' - T \delta p'' dp'' = -T^2 \sum_i \sum_j \delta v_i^{(j)} dM_i^{(j)}.$$

Unter den besonderen Vereinfachungen des vorliegenden Problems wird die rechte Seite, wie in der vorigen Nummer, gleich $\left(-T^2 \frac{\partial v_i^{(j)}}{\partial M_i^{(j)}} dM_i^{(j)}\right)$; also wird GL. (138):

$$(139) \quad \frac{\delta Q}{T^2} dT - T \frac{\delta p'}{T^2} dp' - T \frac{\delta p''}{T^2} dp'' = -T^2 \frac{\partial v_i^{(j)}}{\partial M_i^{(j)}} dM_i^{(j)}.$$

Wir setzen:

$$\frac{\delta Q}{T^2} = I, \quad \frac{\delta p'}{T^2} = v_1', \quad \frac{\delta p''}{T^2} = v_1''.$$

Dabei ist I die sogenannte „Ausdriftwärme“, die von außen zugeführt werden muß, damit ein Geringes Lösungsvermögen aus der Lösung durch die wärmeproduzierende Wand abstrahlt, v_1' ist die diesem Vorgang beigemessene Volumenänderung der Lösung, v_1'' entsprechend die des Lösungsmittels; v_1' ist negativ, v_1'' positiv.

Führen wir schließlich noch die Konzentration k und die Größe φ nach Gl. (134) ein, so wird schließlich:

$$T dT - T v_0' dp' - T v_0'' dp'' = T^2 \varphi dk,$$

oder:

$$(135) \quad \frac{1}{T^2} dT - \frac{v_0'}{T^2} dp' - \frac{v_0''}{T^2} dp'' = \varphi dk = 0.$$

Diese Gleichung ist die direkte Verallgemeinerung der Gl. (116) der vorigen Nummer, das Art differentialer Zustandsgleichung, die die Differentiale dT , dp' , dp'' und dk miteinander verknüpft.

Im Prinzip liegt die Sache meist so, daß p'' , oder, wie wir früher einleiteten und jetzt wieder schreiben wollen, p_0 , der Druck des reinen Lösungsmittels, gegeben und konstant ist. Dann ist also $dp'' = dp_0 = 0$, und es folgt aus (135) die beiden Gleichungen:

$$(136) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_p = - \frac{\tau T}{v_0'} \\ \left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_k = \frac{1}{T v_0'}. \end{cases}$$

Da nach dem Vorhergehenden $v_0' < 0$ und $\varphi > 0$ ist, so folgt aus der ersten dieser beiden Formeln, daß p' , d. h. der Gleichgewichtsdruck in der Lösung, mit steigender Konzentration k zunimmt. Nehmen wir nun die Druckdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel, die bestehen muß, damit Gleichgewicht zwischen beiden Phasen besteht:

$$p' - p'' = p' - p_0 = P$$

den „osmotischen Druck“ der Lösung, so können wir, da p_0 = const., schreiben:

$$\left(\frac{\partial p'}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_p,$$

also folgt aus der ersten Gleichung (136):

$$(136a) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_p = - \frac{\tau T}{v_0'}.$$

d. h. der osmotische Druck nimmt mit der Konzentration zu. D. h. je stärker die Lösung konzentriert ist, um so stärkerer Druckunterschied bildet sich zwischen den beiden Phasen im Gleichgewichtszustande aus. Da immer für $k = 0$ auch $P = 0$ wird, so ist P stets positiv, d. h. im Gleichgewichtszustande herrscht in der Lösung stets ein stärkerer Druck als im Lösungsmittel. Bringen wir also Lösung und Lösungsmittel von gleichem Druck auf die beiden Seiten der semipermeablen Membran, so muß Lösungsmittel so lange verfließen durch die Membran hindurchtreten, bis in der Lösung der Druck auf einen bestimmten Betrag, der mit der Konzentration steigt und natürlich von der Natur der Lösung abhängt, höher geworden ist.

Das ist in der Tat experimentell zu beobachten, wenn man sich eine folgende Vorrichtung bedienen kann.

In der Fig. 32 bedeutet *A.A.A.A.* ein Gefäß, das mit reinem Lösungsmittel von Atmosphärendruck gefüllt sei. In dasselbe taucht ein Trichter, der mit einer gewissen flüssigen Membran, die erfahrungsgemäß nahezu unpermeabel ist, umgeben ist; oberhalb der Membran befindet sich Lösung, gleichfalls von Atmosphärendruck. Darnach besteht kein Gleichgewicht, sondern es tritt das Lösungsmittel durch die Membran zur Lösung



Fig. 32.

hindurch, so daß die Lösung im Trichterrhale, an dem die Stängelspitze angeschlossen ist, ansteigt, wobei ein Überdruck entsteht. Der gesättigte Vorgang dauert so lange an, bis der Überdruck gleich dem osmotischen Druck der Lösung geworden ist.

Auf ähnliche Weise hat Pfeffer im Jahre 1877 in Scheibchenberichtigungen die ersten quantitativen Messungen des osmotischen Drucks angestellt, auf die gestützt dann später van't Hoff die Gesetze derselben aufstellte, von denen wir einen Teil bereits besprochen haben. Genaues gehen wir im nächsten Kapitel darauf ein.

Für kleine Konzentrationen k folgt aus (16c) durch eine angenäherte Integration:

$$P = - \frac{v P k}{r_1},$$

und darin kann man noch angenähert $-r_1'$ gleich dem v_1 -fachen Volumen v_1 der Lösung setzen:

$$(16d) \quad P = \frac{v P k}{v_1},$$

d. h. der osmotische Druck stark verdünnter Lösungen ist proportional der Konzentration.

Es bedarf in dieser Gleichung, in der ebenso wie in denen der vorigen Nummer die Größe p vorkommt, nur noch der expliziten Angabe, wie p von der chemischen Natur der Lösung abhängt, von Siedepunktniederdrückung, Siedepunkterhöhung, Dampfspannungsniederdrückung und osmotischen Druck vollkommen bestimmt zu werden. Diese Aufgabe wird im nächsten Kapitel angegriffen werden.

Hier sei nur noch folgendes erwähnt: Helmholtz⁷⁾ hat eine sehr anschauliche Ableitung des osmotischen Druckes und der damit zusammenhängenden Phänomene gegeben. Der Leser sei nachdrücklich auf diese Darstellung verwiesen. Wir sind im Übrigen der Darstellung von Planck gefolgt, die den Vortrag besitzt, alles aus einem vollkommen einheitlichen Gesichtspunkt zu behandeln, wenn auch vielleicht die Anschaulichkeit darunter leiden mag.

54. Kreisprozess mit einer physikalisch heterogenen Substanz.

Wir wollen dieses Kapitel mit einigen Anwendungen beschließen, die ein gewisses technisches Interesse besitzen. Wir führen zunächst einen Carnotischen Kreisprozess mit einer physikalisch heterogenen Substanz, etwa einem Gemisch von Wasser und giftigsten Wasserdampf aus, wobei wir den tatsächlichen Verhältnissen in der Dampfmaschine schon etwas näher kommen, als indem wir ideale Gase betrachten, wie es bisher geschah. Natürlich können wir nicht wesentlich Neues daraus lernen, sondern die Betrachtungen haben nur die Bedeutung einer Verfeinerung bereits allgemein bekannter Sätze. Die Beschreibung schließt sich an diejenige der Nummer 49 an.



Fig. 54.

Wir wollen also etwa annehmen, wir hatten 1 g Flüssigkeit von der absoluten Temperatur T_1 , dem Druck p_1 und dem spezifischen Volumen v_1 ; der Zustand werde durch Punkt 1 in Fig. 54 dargestellt, in der wir ein p - v -Diagramm der Zustandsänderung geben.

Führen wir nun eine Wärmezugabe q_1 isotherm und reversibel zu, so verdampft ein Teil der Flüssigkeit und es bildet sich Dampf von gleichem Druck und gleicher Temperatur; wir wollen diesem Prozess etwa bis zum Punkte 2 gehen lassen, wo noch $(1 - \lambda_1)$ Gramm Flüssigkeit vorhanden sei, also λ_1 Gramm Dampf sich gebildet haben magen. Das spezifische Volumen dieser Mischung sei v_2 . Da der Dampf hierbei stets gesättigt

⁷⁾ Helmholtz, *Verh. über die Theorie der Wärme*, herausgeg. von F. Richarz, p. 590 ff.

bleibt, und der Dampfdruck lediglich nur von der Temperatur abhängt, so sind die Isothermen hier identisch mit den Isobaren, wie immer im Sättigungsbereich; diesem Umstande entsprechend verläuft die Isotherme 1—2 im Zustandsdiagramm horizontal.

Nunmehr nehmen wir das Flüssigkeits-Dampf-Gemisch adiabatisch aus, wobei die Temperatur von T_1 auf T_2 sinkt; wir distillieren so weit, bis alle Flüssigkeit verdunstet ist, d. h. bis $\xi = 1$ geworden ist; das spezifische Volumen des Dampfes sei v_2 , der Dampfdruck p_2 ; im Diagramm wird der Vorgang durch die Kurve 2—3, der Endzustand (p_2 , T_2 , v_2) durch Punkt 3 dargestellt.

Dann schließt sich wieder ein isothermer Prozeß, indem wir nun den Dampf isotherm komprimieren; dabei tritt partielle Verflüssigung ein, indem sich wieder $(1 - \xi_1)$ Flüssigkeit bilden und noch ξ_1 Gramm Dampf übrig bleiben; dabei wird (negatives) Wärme von einem Reservoir aufgenommen. Wir haben diesen isothermen Prozeß bis zu einem spezifischen Volumen des Gemisches v_3 ; d. h. der Wert ξ_1 wird so gewählt, daß wir von dem erhaltenen Punkte 4 (p_1 , T_1 , v_1) durch eine adiabatische Kompression wieder zum Anfangszustande zurückgelangen.

Wir sehen aus dem Wirkungsgrad η dieses Carnotschen Prozesses, bereits.

Die Wärmemenge q_1 , die von 1 bis 2 zugeführt wird, ist offenbar

$$(186) \quad q_1 = l \xi_0,$$

wo l die Verdampfungswärme bedeutet; da im ganzen ξ_0 Gramm Dampf entsteht, ergibt sich der obige Wert. Entsprechend erhalten wir für die Wärmemenge q_2 , die bei der Temperatur T_2 aufgenommen wird:

$$(187) \quad q_2 = -l(1 - \xi_1);$$

denn es werden von 3 bis 4 insgesamt $(1 - \xi_1)$ Gramm Dampf kondensiert.

Wir haben nun weiter die adiabatische Bedingung aufzustellen, d. h. die Gleichung der Zustandskurven 2—3 und 1—4. Der Wert der spezifischen Entropie s für ein heterogenes System ist durch Gl. (II) — unter leichter Verkleinerung der Bezeichnung — gegeben zu:

$$s(T, \xi) = \int \frac{1}{T} dT + \frac{1}{T} \xi + s_0.$$

Wenden wir diese Formel, in der wir s_0 die spezifische Wärme der Flüssigkeit, unbedenklich als konstant betrachten dürfen, auf die vier Zustände 1, 2, 3, 4 an, so folgt

$$(188) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{für den Zustand 1: } s(T_1, 0) = s_0 \log \frac{T_1}{T_2} + s_0, \\ \text{für den Zustand 2: } s(T_1, \xi_0) = s_0 \log \frac{T_1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \xi_0 + s_0, \\ \text{für den Zustand 3: } s(T_2, 1) = s_0 \log \frac{T_1}{T_2} + \frac{1}{T_2} + s_0, \\ \text{für den Zustand 4: } s(T_2, \xi_1) = s_0 \log \frac{T_1}{T_2} + \frac{1}{T_2} \xi_1 + s_0. \end{array} \right.$$

Da die Zustände 1 und 4 sowie 2 und 3 auf denselben Adiabaten liegen, also denselben Wert der Entropie besitzen, müssen die Gleichungen gelten:

$$(139) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_p \log T_1 = c_p \log T_2 + \frac{1}{\gamma_1} \log \frac{p_1}{p_2}, \\ c_p \log T_2 + \frac{1}{\gamma_2} \log \frac{p_2}{p_3} = c_p \log T_3 + \frac{1}{\gamma_1} \log \frac{p_1}{p_3}, \end{array} \right.$$

oder:

$$(140) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_p \log \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = \frac{1}{\gamma_1} \log \frac{p_1}{p_3}, \\ c_p \log \left(\frac{p_2}{p_3} \right) = \frac{1}{\gamma_2} \log \frac{p_2}{p_3} + \frac{1}{\gamma_1} \log \frac{p_1}{p_3}. \end{array} \right.$$

Daraus ergibt sich folgende Beziehung zwischen p_1 , p_2 und den Temperaturen T_1 und T_2 :

$$(141) \quad p_2 = 1 - \frac{T_2}{T_1} p_1.$$

Diese Gleichung gezeigt, wie den Wirkungsgrad $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ auszurechnen. Denn durch Kombination der Gleichungen (139), (137), (141), ergibt sich:

$$(142) \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{p_1 - p_2}{p_1} = 1 - \frac{p_2}{p_1},$$

also in der Tat gleich dem bekannten Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses, ganz in Übereinstimmung mit unseren allgemeinen Ergebnissen.

Kurzum wollen wir einen anderen, vom Carnotschen abweichenden Kreisprozeß mit einem Flüssigkeits-Dampf-Gemisch vornehmen: sein Diagramm ist in Fig. 34 zur Darstellung gebracht.



Fig. 34.

Wir gehen wieder vom Punkte 1 aus, der den Zustand von 1 Gramm Flüssigkeit bei dem Druck p_1 und der Temperatur T_1 darstellt; diesem Gramm Flüssigkeit fügen wir kontinuierlich reversibel eine Wärmemenge q_1 zu. Diese bewirkt partielle Verdampfung; im Zustande 2 liegen

sich 1 Gramm Dampf gebildet haben; das spezifische Volumen der dazu vorhandenen Mischung sei v_1 ; Temperatur und Druck sind ungesättigt, Daraus stellt sich wieder eine adiabatische Ausdehnung, bis gerade alle Flüssigkeit verdunstet ist; Temperatur und Druck stehen auf T_1 bzw. p_1 ; das spezifische Dampfvolumen sei v_g . Die hierher ist alles ganz genau so wie beim vorhergehenden Prozeß, nun aber sollen wir durch isotherme Kompression und gleichzeitige Zuführung der (negativen) Wärmemenge Q_2 den Dampf vollständig unter dem Druck p_2 kondensieren; das führt uns den Punkt 2, der also den Zustand von 1 Gramm Flüssigkeit bei der Temperatur T_2 und dem Druck p_2 darstellt.

Nun wir nunmehr noch eine gegebene positive Wärmemenge Q_1 zuzuführen und dabei stets den Druck gleich dem Sättigungsdruck halten, so daß keine Flüssigkeit verdampfen kann, kommen wir wieder zu Punkt 1 zurück.

In den Figg. 82 und 84 ist punktiert noch die sogenannte „Grenzkurve“ eingetragen, die wir in Nummer 56 kennen gelernt haben und die auch in Fig. 17 eingetragen ist; sie besteht aus zwei Zweigen, die sich oben im kritischen Punkte vereinigen; der linke Ast entspricht der Flüssigkeit, der rechte dem mit der Flüssigkeit korrelativemachen gesttigten Dampf. Die Grenzkurve ist eingetragen worden, um unsere Prozesse bezüglich ihrer Lage im Diagramm noch etwas genauer zu charakterisieren. Nehmen wir zunächst den Carnot-Prozeß von Fig. 82. Derselbe liegt offenbar Punkt 1 (Flüssigkeit ohne Dampf unter dem der Temperatur T_1 entsprechenden Sättigungsdruck p_1) auf dem Flüssigkeitszweig der Grenzkurve; ferner liegt Punkt 2 (gesttigter Dampf ohne Flüssigkeit bei der Temperatur T_2 und dem Sättigungsdruck p_2) auf dem Dampfzweig der Grenzkurve. Die übrigen Punkte des Diagramms entsprechen gleichzeitigen Vorhandensein von Flüssigkeit und Dampf, liegen also innerhalb des von der Grenzkurve umschlossenen Gebietes, im sogenannten Sättigungsgebiete.

Ändern wir nun in Fig. 84 dargestellten Prozeß. Der Teilprozeß 4—3 liegt ganz auf dem Flüssigkeitszweig der Grenzkurve; der Punkt 3, der vollkommener Verdampfung und eben noch gesttigten Dampfe entspricht, liegt auf dem anderen Teile der Grenzkurve; alle übrigen Teile wieder im Sättigungsgebiete.

Nach der eben zweiten Kreisprozeß können wir nach denselben Prinzipien den Wirkungsgrad η berechnen. Wir haben zunächst für die drei Wärmemengen die folgenden Werte:

$$(140) \quad \begin{cases} Q_1 = +12, \\ Q_2 = -1, \\ Q_3 = c_p(T_1 - T_2). \end{cases}$$

Nach dem ersten Hauptsatz hat daher die geleistete Arbeit des Abschließungs-

$$(141) \quad |A| = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 12 - 1 + c_p(T_1 - T_2).$$

Ausdruck ist die positiv angeführte Wärmemenge

$$(146) \quad q_1 + q_2 = lT + c_p(T_2 - T_1),$$

so daß sich für den Wirkungsgrad η der Wert ergibt:

$$(147) \quad \eta = \frac{M - l - c_p(T_1 - T_2)}{lT + c_p(T_1 - T_2)}.$$

Hier haben wir nur noch l zu bestimmen, was wieder dadurch geschehen muß, daß wir aus Ausdruck (146) zeigen, daß die Punkte 1 und 2 auf derselben Isobare liegen, d. h. denselben Entropiewert besitzen. Durch zweifache Anwendung der Gl. (31) erhalten wir wie oben die Gleichung:

$$c_p \log T_1 + \frac{l}{T_1} = c_p \log T_2 + \frac{l}{T_2},$$

woraus sich für lT der Wert ergibt:

$$(148) \quad lT = l \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} = c_p T_1 \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right).$$

Durch Einsetzen in (147) erhält man für den Wirkungsgrad:

$$\eta = 1 - \frac{l \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} + c_p T_1 \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right)}{l \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} + c_p (T_1 - T_2)}.$$

Diese Gleichung können wir auch schreiben:

$$(149) \quad \eta = 1 - \frac{\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}}{\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} + c_p T_1 \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right)} = \frac{1}{1 + \frac{c_p T_1 \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right)}{\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}}}.$$

Nun ist $1 - \frac{T_2}{T_1}$ der Wirkungsgrad des Carnotprozesses, und man erkennt, daß es gilt auf die Größe des Faktors

$$\frac{1 - \frac{T_2}{T_1}}{1 + \frac{c_p T_1 \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right)}{\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}}}$$

abzusehen. Nach dem allgemeinen thermodynamischen Satze muß der Wirkungsgrad eines vom Carnotischen abweichenden Prozesses stets kleiner als $\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$ ausfallen, was hier bedeutet würde, daß der genannte Faktor größer als 1 sein muß. Das liefert daher die Bedingung:

$$\log \frac{T_2}{T_1} > 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

und diese ist in der Tat für $T_1 > T_m$, was hier ja vorausgesetzt ist, stets erfüllt.

Es ist nun wichtig, sich klar zu machen, daß die beiden oben besprochenen Prozesse mit Wasser und Wasserdampf gar nicht ausgeführt werden könnten. Denn der Teil 2—3 jedes der beiden Prozesse bestand aus einer adiabatischen Dilatation, die das Flüssigkeits-Dampf-Gemisch gerade vollständig in gesättigten Dampf überführen

schlie. Nach unserer Darlegungen in Nr. 50 aber ist die sogenannte „spezifische Wärme des gesättigten Dampfes“ für Wasserdampf bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen negativ, d. h. bei adiab. flacher Expansion tritt keine Verdampfung, sondern im Gegenteil Kondensation ein. Mit Wasserdampf würden wir also in heißen Prozessen, wenn wir von dem Punkte der Grenzkurve in Fig. 23 und 24 ausgehen, nicht durch eine adiabatische Expansion zu dem auf dem Dampfzweige der Grenzkurve liegenden Punkte 3 gelangen können.

Aus diesem Grunde wollen wir jetzt noch einen Kreisprozeß betrachten, der mit Wasserdampf bei den normalen Temperaturen auch wirklich ausführbar ist (Fig. 34).



Fig. 34.

Die punktierte Linie in der Figur bedeutet wieder die Grenzkurve; Punkt 1 stellt den Zustand von 1 Gramm Wasser bei der Temperatur T_1 unter dem Sättigungsdruck p_1 dar. Wir fñhren nun isotherm-reversibel das selbe positive Wärmemenge q_1 zu, daß ein Gramm Wasser bei dem konstant bleibenden Druck p_1 verdampft; der Punkt 2, der also 1 Gramm Wasserdampf unter demselben Druck und derselben Temperatur vom spezifischen Volumen v_1 darstellt, liegt also auf dem Dampfzweige der Grenzkurve. Eine adiabatische Expansion verfrñhrt nunmehr einen Teil des Dampfes, so daß in Punkt 3 die Dampfmenge noch den Wert 1 hat; die Wassermenge ist also $(1 - \xi)$ Gramm. Punkt 3 stellt also — innerhalb des von der Grenzkurve umschlossenen Gebietes liegend — den Zustand des so bestimmten Wasser-Wasserdampf-Gemisches bei der Temperatur T_2 und dem Druck p_2 dar. Durch isotherm-isobare Kompression wird nun unter Zufñhrung einer negativen Wärmemenge q_2 vollständige Verflñssigung erzielt, so daß Punkt 4 (1 Gramm flüssiges Wasser der Temperatur T_2 und des Druckes p_2) auf dem Flüssigkeitszweige der Grenzkurve erreicht wird. Zufñhrung einer positiven Wärmemenge q_3 bewirkt nun, da die unter dem vorgelegten Sättigungsdrucke, eine Temperaturerhöhung bis auf den Wert T_1 , wenn gleichzeitig auch wieder der Druck p_1 erreicht ist. Damit sind wir wieder am Ausgangspunkte 1 unseres Kreisprozesses angelangt.

Auch von diesem Prozesse wollen wir den Wirkungsgrad feststellen. Die zugeführten Wärmemengen haben offensichtlich folgende Werte:

$$(144) \quad q_1 = l; \quad q_2 = -l\beta; \quad q_3 = c_p(T_1 - T_2).$$

Für den absoluten Betrag der zugeführten Arbeit l findet man also:

$$(145) \quad |l| = q_1 + q_2 + q_3 = l(1 - \beta) + c_p(T_1 - T_2),$$

und folglich für den Wirkungsgrad:

$$(146) \quad \eta = \frac{l}{q_1 + q_2} = \frac{l + c_p(T_1 - T_2) - l\beta}{l + c_p(T_1 - T_2)} = 1 - \frac{l\beta}{l + c_p(T_1 - T_2)}.$$

Da die Punkte 3 und 2 auf derselben Adiabaten liegen, muß gelten:

$$c_p \log T_1 + \frac{l}{T_1} = c_p \log T_2 + \frac{l}{T_2},$$

oder:

$$c_p \log \frac{T_2}{T_1} = \frac{l\beta}{T_2} - \frac{l}{T_1},$$

woraus sich für $l\beta$ der Wert ergibt:

$$(147) \quad l\beta = c_p T_2 \log \frac{T_2}{T_1} + \frac{lT_2}{T_1}.$$

Durch wird der Wirkungsgrad:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{l + c_p T_2 \log \frac{T_2}{T_1}}{l + c_p(T_1 - T_2)}.$$

Es ist nun aber selbst klar, daß:

$$T_2 \log \frac{T_2}{T_1} > (T_1 - T_2) \text{ ist,}$$

wenn, wie hier, $T_1 > T_2$ ist. Und damit ist wieder gezeigt, daß der Wirkungsgrad kleiner als der eines Carnotschen Prozesses ist.

Man erkennt, wie bequem man mit den allgemeinen Formeln verfahren kann, und wie die allgemeinen Ergebnisse der Thermodynamik in den hier besprochenen Spezialfällen ihre Bestätigung finden.

64. Numerische Berechnung von Entropie, Wärme und Wärmehalt für ein Wasser-Wasserdampf-Gemisch.

Wir haben im Vorhergehenden mehrfach von Gl. (34) Gebrauch gemacht, um die Entropie einer heterogenen Substanz relativ zu einem Normalzustande zu berechnen. Für die Praxis von besonderer Wichtigkeit ist natürlich die Entropie des Systems Wasser-Wasserdampf, weil dieses das in den Dampfmaschinen und Dampfturbinen benutzte System ist. Man hat infolgedessen für dasselbe direkt Entropietabellen numerisch berechnet, indem man als Normalzustand die Temperatur von 1°C ($T_0 = 273^\circ$) und flüssigen Zustand ($\beta = 0$) zugrunde gelegt hat. In Gl. (34) ist also für $T_0 = 273^\circ$ und $\beta = 0$ der Wert der Entropie s_0 gleich Null zu setzen. Man erhält dann zur Berechnung der Entropie von Wasser-Wasserdampf die folgende Formel (in der c_p unbedeutend konstant und selbst gleich 1 gesetzt werden darf):

$$(128) \quad s(T, \xi) = s_s \log \frac{T}{T_s} + \frac{L}{T}.$$

Nehmen wir jetzt für einen Moment $\xi = 0$, so daß:

$$(134) \quad s(T, 0) = s'' = s_s \log \frac{T}{T_s}$$

wird (für zwei oberen Ästeile bedeutet wieder den flüssigen Zustand in Überhitzung mit unseren alten Bezeichnungen), so beruht sich dieser Entropiewert auf dem Fall, daß gar kein Dampf vorhanden ist, daß also der Zustandepunkt des Systems im p - s -Diagramm sich auf dem Flüssigkeitsaste der Grenzkurve befindet.

Nehmen wir andererseits $\xi = 1$, so haben wir gar keine Flüssigkeit; der Zustandepunkt bewegt sich dann auf dem Dampfzweig der Grenzkurve. Für diesen Grenzfall erhält man die Entropiewerte aus (128) nach der Formel (für zwei oberen Ästeile bedeutet wieder Dampfzustand):

$$(138) \quad s(T, 1) = s'' = s_s \log \frac{T}{T_s} + \frac{L}{T},$$

woraus sich aus Vergleich mit (134) nach die Beziehung ergibt:

$$(140) \quad s'' = s' + \frac{L}{T},$$

die auch unmittelbar einleuchtend ist. Man hat nun Tabellen berechnet, in denen zu jedem Werte von T sowohl die Werte s'' als auch s''' angegeben sind. Außerdem wird noch der Dampfdruck und die Verdampfungswärme zu jeder Temperatur angegeben. Wir geben als Beispiel einer Teil einer für Wasser berechneten Tabelle.¹⁾

T	p in mm Hg	T in °C und Grad	$s'' = s_s \log \frac{T}{T_s}$ in $\frac{\text{cal}}{\text{gr} \cdot \text{Grad}}$	$\xi = s''' - s''$ $\frac{L}{T}$	$s''' = s' + \frac{L}{T}$ in $\frac{\text{cal}}{\text{gr} \cdot \text{Grad}}$
273	6,6	294,9	0	2,1760	2,1760
327	55,3	354,9	0,1940	1,8350	2,0290
373	92,5	398,9	0,3667	1,7040	2,0707
399	149,6	427,9	0,4946	1,6050	2,0995
425	221,5	457,1	0,6080	1,5307	2,1319
451	305,1	487,1	0,7090	1,4607	2,1677
476	405,6	517,0	0,8000	1,4019	2,2019
501	530	546,7	0,8810	1,3530	2,2340
526	691,6	577,1	0,9580	1,3090	2,2679
551	899,9	607,9	0,9300	1,2700	2,2970
576	1166,6	638,9	0,9900	1,2360	2,3260
601	1519,1	669,9	0,4130	1,2070	2,3530
626	2071	699,9	0,4400	1,1807	2,3808
651	2890	729,9	0,4640	1,1560	2,4028
676	4040	759,9	0,4870	1,1340	2,4240
701	5560	789,9	0,5110	1,1140	2,4710

¹⁾ Benutzt man für vollständigkeit aus H. Reiche, Einführung i. d. Theorie d. Wärme, Berlin 1920.

Aus diesen Entropiewerten des Wassers (s'') und Wasserdampf (s''') kann man die Entropie für jedes Wasser-Wasserdampf-Gemisch finden. Denn es besteht nach den Gl. (152) bis (155) die Beziehung:

$$(157) \quad s(T, \xi) = s'' + (s''' - s'') \xi,$$

wobei ξ , wie bisher, den Dampfgehalt in Bruchteilen eines Gemischs bezeichnet.

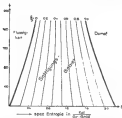


Fig. 10.

In Fig. 10 sind sowohl die s'' -Werte als auch die s''' -Werte als Funktionen der Temperatur aufgetragen, und zwar die s -Werte als Abszissen, die Celsius-Temperaturen als Ordinaten. Und zwar handelt es sich zunächst um die beiden stark ausgeprägten Kurven der Fig. 80, von denen die linke sich auf flüssiges Wasser (oder auf den Flüssigkeitszweig der Grenzkurve), die rechte auf Wasserdampf (den Dampfzweig der Grenzkurve) bezieht. Beide Kurven gehen beim kritischen Punkte der Substanz ineinander über, wie es sich sieht.

Nun kann man aus diesen T -Diagrammen aber noch mehr entnehmen. Denn der horizontale Abstand dieser beiden Kurven gibt ja den Wert $(s''' - s'') = \frac{1}{T_c}$; teilt man also den Horizontalabstand an jeder Stelle im Verhältnis $\xi : (1 - \xi)$ und legt noch durch diese Teilpunkte Kurven, so stellt der horizontale Abstand zwischen der linken s'' -Kurve und jeder dieser Zwischenkurven den Wert $(s''' - s'') \xi$ dar. Also liefert die Abszisse für jede Zwischenkurve den Wert $s'' + (s''' - s'') \xi$, also nach (157)

gende den Wert $u(T, \xi)$, d. h. den Enthalpienwert für ein Wasser-Wasserdampf-Gemisch, in dem der Bestandteil ξ als Dampf vorhanden ist. In Fig. 58 sind die Siedekurven

$$\xi = 0, 1; \quad 0,2; \quad \dots; \quad 0,9$$

eingetragen; durch diese sind die schwach ausgeprägten Kurven gezogen, aus denen man die Enthalpie für die genannten ξ -Werte selbst entnehmen kann; die dazwischen liegenden Werte sind leicht zu interpolieren.

Ganz analoge Berechnungen kann man nun, an Gl. (34) oder, was wir vorziehen, an die denselbe benutzende Gl. (34a) schließend, auch für die innere spezifische Energie u anstellen. Ähnlich, wie wir uns bei der Berechnung der Entropie gewisse Vereinfachungen erlauben durften (z. B. r_p als konstant betrachteten), werden wir auch hier an Gl. (34) Vereinfachungen anbringen können.

Wenn wir auch hier r_p als konstant betrachten, so wird zunächst für ein Flüssigkeits-Dampf-Gemisch vom Dampfgehalt ξ und von der Temperatur T :

$$(135) \quad u(T, \xi) = u_p(T - T_0) - \int_{T_0}^T p \frac{dv'}{dT} dT + \lambda \xi + u_1,$$

wo λ die „innere“ Verdampfungswärme bedeutet. In dieser Gleichung wollen wir u_1 auf $T_0 = 0^\circ\text{C}$ und $\xi = 0$ beziehen, um von diesem Punkte an die Energie zu rechnen; wir setzen also $u_1 = 0$. Im zweiten Gliede rechts ist $\frac{dv'}{dT}$ die Zunahme des spezifischen Volumens des Wassers pro Grad; $\frac{dv'}{dT}$ hängt also mit dem Ausdehnungskoeffizienten α folgendermaßen zusammen:

$$\alpha = \frac{1}{v'} \frac{dv'}{dT}, \quad \frac{dv'}{dT} = \alpha v'_0,$$

wo v'_0 das spezifische Volumen flüssigen Wassers bei 0°C ist. Aus den numerischen Werten überzeugt man sich leicht, daß das Glied $\int_{T_0}^T p \frac{dv'}{dT} dT$ stets außerordentlich klein gegen das erste $u_p(T - T_0)$ ist; wir wollen uns also erlauben, dieses zweite Glied der rechten Seite von (135) zu streichen. Damit erhält man dann:

$$(136) \quad u(T, \xi) = u_p(T - T_0) + \lambda \xi.$$

Diese Gleichung wollen wir unserer Diskussion zu Grunde legen. Wir können dabei genau so vorgehen, wie bei der Berechnung der Entropie, indem wir zunächst die Grenzwerte u'' (für $\xi = 0$) und u''' (für $\xi = 1$) angeben; nach (136) ist:

$$(137) \quad u'' = u(T, 0) = u_p(T - T_0),$$

$$(138) \quad u''' = u(T, 1) = u_p(T - T_0) + \lambda,$$

woraus sich sofort die folgende Beziehung zwischen α'' und α' ergibt:

$$(168) \quad \alpha'' = \alpha' + 1.$$

Der Wert $\alpha' = \alpha_p (T - T_0)$ ist aus der Wasser selbst entnommen, wenn man $\alpha_p = 1$ setzt; er stimmt dann numerisch mit der Zahl der Celsiusgrade überein. Tatsächlich variiert α_p etwas, so daß man schwach abweichende Werte erhält, die nach Messungen der spezifischen Wärme des Wassers aber nicht angeben sind. Die gesamte Verdampfungswärme

$$l = L + p(v'' - v')$$

haben wir schon in der vorhergehenden Tabelle auf pag. 373 für die in Betracht kommenden Temperaturen von 373 ab. bis 673 ab. angegeben, ebenso die Sättigungsdichte p . Die Werte der spezifischen Volumina v'' für gesättigten Wasserdampf kann man Untersuchungen von Reichenow, Henning und Schenk¹⁾ entnehmen, so daß auch das Glied $p(v'' - v')$ leicht numerisch angeben ist; übrigens ist dabei v'' wegen seiner Kleinheit ohne merklichen Fehler gegen v'' vernachlässigbar. Man erhält schließlich folgende Tabelle, die wohl ohne nähere Erläuterung verständlich ist.

T	p in mm Hg	v'' in $\frac{\text{cm}}{\text{g}}$	$p(v'' - v')$ in $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$	L in $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$	α' in $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$	α'' in $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$
373	4,0	333000	36,6	540,4	0	36,6
375	10,3	33000	36,6	539,6	19,9	37,5
378	22,5	13000	36,6	539,1	49,9	38,5
380	140,4	7000	36,6	538,4	69,9	39,5
385	337,7	3000	37,2	535,8	69,9	39,6
390	555,1	2400	38,6	533,2	79,9	39,4
395	858,8	1900	39,8	530,4	89,9	39,3
400	1260	1600	40,7	528,5	99,9	39,6
405	1776,8	1300	41,8	526,8	110,1	40,9
410	2428,2	1000,7	42,2	525,1	120,2	41,8
415	3229,5	807,9	43,0	523,3	130,3	42,7
420	4218,7	657,7	43,7	521,8	140,7	43,9
425	5471	549,1	44,5	520,3	150,9	45,0
430	7008	469,8	45,1	518,8	161,3	46,7
435	8949	412,9	45,7	517,7	171,8	48,2
440	11310	369,1	46,3	516,8	182,0	49,0

Man erkennt aus der Tabelle, daß (verbleibende Spalte) $\alpha'' = \alpha_p (T - T_0)$ tatsächlich fast genau (innerhalb 1 %) mit dem numerischen Wert $(T - T_0)$

¹⁾ Reichenow und Henning, Ann. d. Phys. 33, 1888; Henning, Zeitsch. 33, 1889; 35, 1905. Ferner Reichenow, Schenk und Henning, Wismutzeitsch., Göttingenweg 1912.

abzulesen. In der letzten Spalte sind die Rechnungswerte für gesättigten Dampf enthalten. Aus beiden Rechnungswerten u' und u'' schließt man die Energie $u(T, \xi)$ für ein Gemisch mit ξ Gramm Dampf nach der sich aus (120) bis (124) ergebenden Formel:

$$(126) \quad u(T, \xi) = u' + (u'' - u') \xi.$$

Au der Gl. (117) für die Entropie $s(T, \xi)$ vollkommen analog ist.

Auch hier seien die Werte u' und u'' in einem Diagramm (Fig. 87) veranschaulicht werden, in dem die Celsius-Temperaturen wieder als Ordinate, die Werte von u als Abszisse aufgetragen sind. Genau wie in Fig. 86

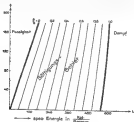


Fig. 87.

sind außer den beiden stark ausgezogenen Kurven, die u' und u'' darstellen, die den Werten $\xi = 0, 1; 0, 2; \dots \dots 0, 9$ entsprechenden $u(T, \xi)$ -Kurven eingetragen. Auch hier müssen natürlich stetige Kurven im kritischen Punkt zusammenstoßen.

Obwohl wir von diesem Diagramm weiter keinen Gebrauch machen werden, haben wir es doch der Vollständigkeit halber mit angeführt, damit man erkennt, auf welche Weise gegebenenfalls aus den allgemeinen Formeln die Energie für jeden Flüssigkeit-Dampf-Gemisch bestimmt werden kann.

Dagegen wollen wir uns jetzt einer anderen Darstellung zuwenden, die sich ebenfalls zu Gleichung (54) anschließt, die wir mit Bezug auf das Perzek-

der Verdampfung unter Fortlassung des latenten Wärmes $\int_p \frac{q_p}{T} dT$ nochmals anzuschreiben:

$$u(T, g) = e_g dT - T g + l - p v'' - v'' p \quad (164)$$

In dieser Gleichung wollen wir den Ausdruck in p -eingezeichneten Klammern nicht durch die innere Verdampfungsdrucke l ersetzen, sondern in der ursprünglichen Form beibehalten. Dann erhält man in der letzten Beziehung:

$$(164) \quad u'' = u(T, g) = e_g dT - T g,$$

$$(165) \quad u'' = u(T, l) = e_g (T - T_g) - l - p v'' - p v',$$

und durch Subtraktion dieser Gleichungen:

$$u'' - u' = l - p v'' + p v',$$

oder, was das ist die entscheidende Variante gegen die verdampfungsbetrachtung:

$$(166) \quad l v'' + p v'' = (u'' - u') = l, \quad (167)$$

Die Klammernausdrücke auf der linken Seite bedeuten man nicht anders, als die Gilmersche Wärmefunktion oder den Wärmehalt; für den gasförmigen und den flüssigen Zustand. Wir können also (166) schreiben:

$$(167) \quad v'' = v' = l.$$

Folgt man wie in (164) und (165) statt u ebenfalls der Gilmerschen Funktion i ein, so kann man diese Gleichungen in der Form schreiben:

$$(168) \quad i(T, g) = i' = e_g (T - T_g) - p v'',$$

$$(169) \quad i(T, l) = i'' = e_g (T - T_g) - l - p v''.$$

Die Gl. (168) erhält man einfach, indem man in (164) auf beiden Seiten $p v''$ addiert. Gl. (169) geht aus (165) durch Transponieren des Gliedes $p v''$ auf die linke Seite hervor. Da ferner definitionsgemäß

$$(170) \quad i(T, g) = u(T, g) + p v'' g + p v' (1 - g)$$

ist, so folgt durch Kombination der Gleichungen (167) bis (170) für $i(T, g)$ die Darstellung:

$$(171) \quad i(T, g) = i' + (i'' - i') g.$$

Wie wir noch zeigen wollen, spielt gerade der Wärmehalt in der Praxis eine sehr große Rolle; deshalb wollen wir für die Temperaturen von 324° ab, bis 423° ab, auch noch die Werte i' und i'' tabellarisch zusammenstellen, was keine Schwierigkeiten macht, da alle notwendigen Größen bereits in den vorhergehenden Tabellen enthalten sind; das Glied $p v'$ in (168) und (169) kann, wie schon vorher erwähnt, vernachlässigt werden, was in der folgenden Tabelle geschehen ist.

T	r' in $\frac{\text{cal}}{g^\circ}$	r'' in $\frac{\text{cal}}{g^\circ}$	r' in $\frac{\text{cal}}{g^\circ}$	r'' in $\frac{\text{cal}}{g^\circ}$
278	0	0	684,8	1,7760
283	55,9	0,1869	683,9	1,8709
288	49,9	0,1868	683,4	1,8777
293	56,9	0,1866	682,9	1,8866
298	66,9	0,1868	682,0	1,8919
303	76,9	0,1869	681,9	1,8779
308	86,9	0,1860	681,9	1,7860
313	104,9	0,1833	680,7	1,7931
318	124,1	0,1800	680,3	1,7979
323	126,3	0,1800	680,3	1,7919
403	126,3	0,1800	680,7	1,8790
413	149,7	0,1739	681,9	1,8819
423	180,9	0,1601	681,7	1,8908
433	191,3	0,1642	681,9	1,8908
443	171,3	0,1679	681,9	1,8919
453	187,9	0,1611	681,3	1,8719

In dieser Tabelle sind neben die Werte r' und r'' die spezifischen Entropien r' und r'' gestellt, weil wir r' und r'' nach dem Vorgange von Mollier als Funktionen von r' und r'' in einem t - r -Diagramm eintragen wollen, mit dem wir uns auch in der nächsten Nummer genauer beschäftigen werden. Man erhält dann das Bild der Fig. 58, und zwar sind in wieder die beiden stark ausgeprägten Kurvenstücke, die r' und r'' als Funktionen der Entropie darstellen; auch sie laufen im kritischen Punkte natürlich zusammen. In diesem Diagramm sind noch mehrere Geraden eingetragen, die die Punkte gleicher Temperatur T in beiden Kurvenstücken verbinden; diese Geraden stellen im t - r -Diagramm innerhalb des Sättigungsbereiches die Isothermen (und natürlich auch die Isobaren) dar. Wenn man kann ja in der Tat die Gleichung des ersten Hauptsatzes unter Einführung von i an Stelle von u schreiben:

$$(172) \quad di = T ds + v dp,$$

und erhält folglich nach Division mit T den zweiten Hauptsatz in der Form:

$$\frac{di}{T} = ds = \frac{d(i - v p)}{T},$$

oder:

$$(173) \quad di = T ds + v dp.$$

Im Sättigungsbereich fallen nun Isothermen und Isobaren zusammen; für $T = \text{const.}$ ist also auch $dp = 0$, und folglich gewinnt man aus (173) als Bedingung konstanter Temperatur die Gleichung:

$$di = T ds$$

oder:

$$(174) \quad i = T s + \text{const.},$$

d. h. in unserem t - s -Diagramm sind, wie behauptet, im Sättigungsgebiete die Isothermen gerade Linien. Zeigt man diese Geraden, die in Fig. 26

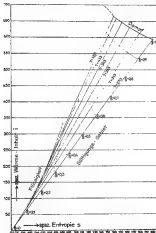


Fig. 26.

mit den zugehörigen Temperaturwerten ausgezeichnet sind, in gleiche Teile, etwa in zehn, und verbindet die so erhaltenen Punkte durch (in

der Figur positiviert) Kurven, so erhält man die zu den Werten $i = 0, 1, 2, 3, \dots, 4, 5$ gehörigen i -Werte nach Formel (177). Alles dies ist im Prinzip genau so wie vorher bei Enthalpie und Entropie.

Warum ist nun die Größe i von solcher Bedeutung für die Praxis? Einfach deshalb, weil $i(T, p)$ die Anzahl Kalorien angibt, die erforderlich sind, um 1 Gramm Wasser von 0° ab, in die Wasserdampf-temperatur mit i Gramm Dampf von der Temperatur T zu verwandeln. Daher erklärt sich auch der — etwas an die alte Stofftheorie der Wärme erinnernde und deshalb vielleicht nicht ganz glückliche — Name „Wärmeinhalt“ für diese Größe.

In der Praxis werden obiges in das i -Diagramm nach anderen Kurven, z. B. Isobaren, eingetragen; auch werden die Kurven, um die Verhältnisse auch jenseits des Siedungsgebietes für überhitzten Dampf darzustellen, über den Dampfzweig hinaus verlängert, wo die natürlich ganz anders verlaufen. Wir haben hier von diesem komplizierten abgesehen, da es uns nur auf das Prinzipielle ankam.

55. Verwendung der Entropie-Temperatur- und des Mollier-Diagramme.

Wir wollen nun die in Nr. 53 besprochenen drei Kreisprozesse, die dort im p -Diagramm in den Figg. 33, 34 und 35 dargestellt wurden, im sT -Diagramm auftragen, wobei sich die Vorteile dieser Darlegung von selbst ergeben werden. Zunächst sei obiges, daß zuerst (Schuß) auf die Vorzüge des sT -Diagramms aufmerksam gemacht sei.



Fig. 36.

Bevor wir auf die in Nr. 53 erwähnten Prozesse eingehen, sei zunächst eine allgemeine Bemerkung gemacht über die Darstellung beliebiger Carnot'scher Prozesse im sT -Diagramm. Da in Carnot-Prozess zwei Isothermen und zwei Adiabaten (Entropien) vorkommen, so besteht im sT -Diagramm jeder Carnot-

Prozess aus zwei horizontalen und zwei vertikalen Geraden (Fig. 36), die den Werten $T = T_1$, $T = T_2$, $s = s_1$, $s = s_2$ entsprechen.

Man erkennt sofort, daß wegen der Gleichung $q = T ds$ die positiv registrierte Wärmemenge q_1 durch die Rechteckfläche $ABEF$, die negativ registrierte q_2 durch die Fläche $CDGF$ dargestellt wird. Folglich ist

der Betrag der geleisteten Arbeit $[\alpha] = q_1 + q_2$ gleich dem Inhalte des Rechtecks $ABCD$. Und daher ist der Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{p}{q_1} = \frac{AB \cdot BC}{AB \cdot BF},$$

also in einfachster Weise aus dem Diagramm zu entnehmen. Da ferner $ABBF = T_1(q_1 - q_2)$, $ABCD = (T_1 - T_2)(q_1 - q_2)$ ist, so folgt sofort:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

wie es für jeden Carnot-Prozess wie maß.

Durch ein solches System von zwei horizontalen und zwei vertikalen Geraden ist nun also auch unser Carnot-Prozess von Fig. 33 dargestellt. Versuchen wir nun, ihn in unserem Diagramm zu zeichnen, in das wir gemäß Fig. 35 noch die dem flüssigen und dampfförmigen Zustand entsprechenden Entropiekurven für Wasser eingetragen haben. (Fig. 46).

Nun wissen wir, daß Punkt 1 unserem Prozess, der vom flüssigen Zustand ausgeht, auf der linken Entropiekurve liegen muß, nämlich in ihrem Schmelzpunkt mit der konstanten Geraden $T = T_1$; Punkt 2 dagegen muß im Sättigungspunkt liegen und dem Dampfdruck T_2 entsprechen. Wie dahin ist also in Ordnung. Jetzt aber sollen wir durch adiabatische Ausdehnung, d. h. auf einer vertikalen Geraden von Punkt 2 abwärts die Dampf-Entropiekurve erreichen, da wir ja die Flüssigkeit durch die adiabatische Ausdehnung in Dampf verwandeln wollen. Man erkennt aber aus Fig. 46, daß eine von Punkt 2 vertikal nach abwärts gezogene Gerade die rechte Entropiekurve niemals trifft, sondern sich von ihr entfernt. D. h. aber, daß der benutzte Prozess für Wasser so nicht möglich ist, weil, was wir schon früher betont hatten, adiabatische Ausdehnung bei einem Geseh von Wasser—Wasserdampf nicht weitere Verdampfung, sondern im Gegenteil Verflüssigung bewirkt. Die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes ist ja bei Wasserdampf bei den in Betracht kommenden Temperaturen negativ! Diese Tatsache drückt sich in unserem Diagramm dadurch aus, daß die rechte Entropiekurve von rechts unten nach links oben verläuft, d. h. daß die Entropie des gesättigten Wasserdampfes mit steigender Temperatur abnimmt.

Sollen wir also unseren Prozess gemäß Fig. 33 wirklich durchführen, so kann es nur mit einem Substanz geschehen, für die die spezifische Wärme



gesamten Wirkungsgrad von Kälteprozessen zu bestimmen, wenigstens, wenn in denselben Isothermen, oder was im Sättigungsgebiet dasselbe ist, Isothermen vorhanden sind. Gerade solche Prozesse spielen aber in der Praxis bei Dampfmaschinen und Dampfkälteanlagen eine besonders wichtige Rolle.

Noch bequemer hat man die Bestimmung von Wärmemengen, Arbeitsgrößen und Wirkungsgraden in dem Mollier-Diagramm. Wir wollen zunächst einen beliebigen Carnotschen Kälteprozeß im Mollier-Diagramm betrachten, (Fig. 40), der der Klarheit halber ganz im



Fig. 40.



Fig. 41.

Sättigungsgebiet verlaufen soll. In Fig. 41 haben wir außer den beiden i -Kurven auch schon die beiden Isothermen T_1 und T_2 eingetragen. Ein Carnot-Prozeß zwischen diesen Temperaturen ist nun durch die Viereck von der Art charakterisiert, wie in 1, 2, 3, 4 in der Figur dargestellt: denn es besteht aus zwei Isothermen und zwei Adiabaten. Wärme wird zugeführt auf den beiden Strecken 1, 2 und 3, 4; auf der ersteren positiv, auf der letzteren negativ. Zieht man nun durch 1 und 2 Parallelstrecken zur Abszissenachse, die die Ordinatenachsen (d. h. die Achse, auf der die Wärmehinhalte i eingetragen sind) in den Punkten A und B treffen mögen, so ist die mit einem Maßstabe oder einem Zirkel abgemessene Strecke \overline{AB} gleich $(i_2 - i_1)$, und das ist die positiv zugeführte Wärmemenge q_1 . Denn im Sättigungsgebiet ist ja wegen $dp = 0$ nach Gl. (174):

$$di = T ds,$$

oder, da $T = \text{const.}$:

$$i_2 - i_1 = T_1 (s_2 - s_1) = q_1.$$

Die Strecke \overline{AB} ist also tatsächlich gleich der Wärmemenge, die längs der Isotherme T_1 zugeführt wird. Ebenso ist der auf gleiche Weise gemessene Wert \overline{CD} gleich $(i_3 - i_4) = q_2$, d. h. gleich der (negativen) Wärme-

Sechstes Kapitel

Spezielle Systeme (Gase und verdünnte Lösungen).

66. Energie, Entropie und thermodynamisches Potential eines Gemisches kleiner Teile.

Die im vorstehenden Kapitel enthaltenen Untersuchungen über das Gleichgewicht, beziehen sich auf die Gleichgewicht-Gleichung:

$$(1) \quad d_{\text{eq}} \Phi = 0$$

anschießenden, konnten nur dadurch gewonnen werden, daß man den Begriff der „unabhängigen Komponenten“ einführt und in Ordnung und System in das vorgestellte Problem lenkt. Nur so war es möglich, die Gleichgewichts-Phase regel und ihre Konsequenzen in voller Allgemeinheit zu gewinnen. Die Schönheit der erzielten Resultate darf jedoch nicht darüber stehen, daß dieses Verfahren zu unvollständig ist, um mehr als allgemeine Ergebnisse zu liefern. Das volle Kraft werden versucht die erzielten Resultate mit zulegen, was es gelingt, in jedem Falle etwa das isothermale Potential Φ nicht nur in einer Abhängigkeit von T und p , sondern auch als Funktion der Konzentrationen charakteristischer an dem System beteiligter Stoffe darzustellen. Diese neue Problemstellung geht also wesentlich tiefer als die bisherige, ist deshalb entsprechend schwieriger, aber auch fruchtbarer. Geht es die hier formulierte Aufgabe bis heute erst für ideale Gase und verdünnte Lösungen, die daher in diesem Kapitel einer besonderen Untersuchung unterworfen werden sollen. Natürlich sind die in der Natur vorkommenden Gase nicht ideal, aber unter gewissen Bedingungen nähern sie sich diesem Zustande doch so sehr, daß diese vereinfachende Annahme zulässig ist.

Wir wählen daher das isothermale Potential Φ für ein Gemisch kleiner Teile. Nach einer Definition ist das Potential Φ mit der Entropie S , der Energie E und dem Gesamtvolumen V durch die folgende Gleichung verknüpft:

$$(2) \quad \Phi = E - \frac{T}{p} S,$$

so daß die obige Aufgabe auf die Berechnung des Entropie S , der Energie E und des Volumens V als Funktionen von T und p , sowie der Konzentrationen N_i^0 der Bestandteile des Gemisches hinauskommt. Es folgt

notwendig betont werden, daß die Einzelgase keine Komponenten im Gibbs'schen Sinne zu sein brauchen und im allgemeinen nicht sind, obwohl gelegentlich das Einzeigase beider Begriffe abstrahiert kann; im allgemeinen aber sind die hier in den Vordergrund tretenden Einzelgase begrifflich streng von den Gibbs'schen Komponenten zu trennen.

Für die spezifische Energie u_1 eines beliebigen (des i ten) Einzelgases des Gemisches haben wir bekanntlich:

$$(3) \quad u_1 = c_{v1} T + a_1',$$

wenn c_{v1} die spezifische Wärme bei konstantem Volumen dieses Gases und a_1' eine Konstante bedeutet. Teilt dieses Gas in dem Gemisch mit der Masse M_1 auf (der obere Phasenteil des hier natürlich fort, da wir zur Zeit diese Phase haben), so ist ihre Energie U_1 :

$$(4) \quad U_1 = M_1 (c_{v1} T + a_1') = \frac{R}{m_1} (n_1 c_{v1} T + m_1 a_1'),$$

wenn m_1 das Molekulargewicht bedeutet. $\frac{R}{m_1}$ ist gleich der Anzahl n_1 der Gasmoleküle dieses Gases, die im Gemische vorhanden sind; ferner ist $m_1 c_{v1}$ offenbar die sogenannte „Molekularwärme“ bei konstantem Volumen, wofür wir C_{v1} schreiben wollen. Für die Konstante $m_1 a_1'$ setzen wir einfach a_1 , so daß wir endlich erhalten:

$$(5) \quad U_1 = n_1 (C_{v1} T + a_1);$$

das folgt durch Summation über alle Einzelgase des Gemisches für die Gesamtenergie desselben:

$$(6) \quad U = \sum_i U_i = \sum_i n_i (C_{vi} T + a_i).$$

In ganz analoger Weise berechnen wir die Entropie des Gasgemisches. Die spezifische Entropie s_1 des i ten Einzelgases ist gleich:

$$s_1 = c_{v1} \log T + \frac{R}{m_1} \log n_1 + b_1',$$

Führen wir statt c_{v1} mittels der Gleichung $c_{v1} = \frac{RT}{m_1 T^2}$ die Temperatur T und den Partialdruck p_1 ein, den dieses Gas im Gemisch besitzt, so folgt:

$$s_1 = c_{v1} \log T + \frac{R}{m_1} \log \frac{R}{m_1} + \frac{R}{m_1} \log T - \frac{R}{m_1} \log p_1 + b_1',$$

oder, da $\frac{R}{m_1} = c_{v1} - c_{p1}$ ist:

$$s_1 = c_{v1} \log T - \frac{R}{m_1} \log p_1 + \left[\frac{R}{m_1} \log \frac{R}{m_1} + b_1' \right],$$

oder endlich, indem die geschweifte Klammer, die nur Konstanten enthält, zu einer einzigen a_1'' zusammengefaßt wird:

$$(7) \quad s_1 = c_{v1} \log T - \frac{R}{m_1} \log p_1 + a_1''.$$

Diese Konstante ϵ' wollen wir die „Entropiekonstante“ nennen; ihre physikalische Bedeutung ist offenbar die, daß sie den Wert der Entropie für $p = 1$ und $T = 1$ angibt. Sie kann thermodynamisch, d. h. mit Hilfe der beiden Hauptformeln, nicht bestimmt werden; gleichwohl werden wir sehen, daß ϵ' einem ganz bestimmten Wert haben muß. Das gleiche gilt übrigens auch für die „Energiekonstante“ ϵ der Gleichung (2).

Die Entropie S_1 des N ten Einzelgases folgt man durch Multiplikation mit der Masse M_1 einfach an:

$$\begin{aligned} S_1 &= M_1 \left(\epsilon_1 \log T - \frac{R}{m_1} \log p_1 + \epsilon'_1 \right) \\ &= \frac{M_1}{m_1} \left(m_1 \epsilon_1 \log T - R \log p_1 + m_1 \epsilon'_1 \right), \end{aligned}$$

oder, wenn wir wieder die Zahl n_1 der Gesamtmoleküle und die Molekularenergie G_{n_1} bei konstantem Druck, und $m_1 \epsilon'_1 = \epsilon'_1$, die auf ein Mol bezogene Entropiekonstante, einführen:

$$(4) \quad S_1 = n_1 (G_{n_1} \log T - R \log p_1 + \epsilon'_1).$$

Mit Hilfe des Dalton'schen Gesetzes, daß der Gesamtdruck p gleich der Summe der Partialdrücke p_i ist, können wir hier p selbst einführen. Denn wir haben:

$$p = \sum_i p_i = RT \sum_i \frac{1}{v_i v_i}.$$

Ferner ist v_1 , das spezifische Volumen des gerade betrachteten Gases, gleich dem Gesamtvolumen V , dividiert durch die Masse M_1 desselben; d. h.

$$v_1 = \frac{V}{M_1}.$$

Führt man diesen Wert in die obige Gleichung für p ein, so folgt weiter:

$$(5) \quad p = \frac{RT}{V} \sum_i \frac{M_i}{m_i} = \frac{RT}{V} \sum_i n_i.$$

Da nun gleichzeitig für p_1 geschrieben werden kann:

$$p_1 = \frac{RT}{V} n_1,$$

so folgt die Relation zwischen p und p_1 :

$$(6) \quad p_1 = p \frac{n_1}{\sum_i n_i}.$$

Das Verhältnis

$$\frac{n_1}{\sum_i n_i} = \frac{\text{Anzahl der Gesamtmoleküle des } N\text{ten Einzelgases}}{\text{Anzahl der Gesamtmoleküle des Gemischs}}$$

ist nun aber mit den Molekülen ganz analog gebildet, wie wir in Nr. 69 — man vergleiche insbesondere die Gleichungen (71 a) und (71 b) des fünften

Kapitel auf pag. 211 — die „Mischkonzentration“ k_2 mit den Massen gebildet hat-o. Die bezeichnen demnach $\sum_{i=1}^n k_i = k_2$ als die „Molkonzentration“; ein oberer Index fällt hier fort, weil nur eine Phase vorhanden ist. Im folgenden haben wir es nur mit Molkonzentrationen zu tun, deshalb wir einfach von „Konzentrationen“ sprechen werden.

Es wird also schließlich:

$$(17) \quad p_i = p k_i.$$

Setzen wir dies in unseren Ausdruck (8) für S_i ein, so folgt:

$$(18) \quad S_i = s_i [C_{s_i} \log T - R \log p - R \log k_i + S_i^0],$$

und daraus weiter durch Summation über alle Einzelgase die Gesamtentropie S des Gemisches:

$$(19) \quad S = \sum_i S_i = \sum_i s_i [C_{s_i} \log T - R \log p - R \log k_i + S_i^0].$$

Bilden wir nun gemäß der Vorschrift (2) das Potential Φ des Gemisches mit Hilfe von (8) und (18), so finden wir:

$$\Phi = \sum_i s_i \left[C_{s_i} \log T - R \log p - R \log k_i + S_i^0 - C_{s_i} - \frac{p_i}{T} + R \right];$$

das letzte Glied versteht sich $\frac{R}{T}$ mit Benutzung von Gl. (9). Gruppieren wir jetzt diesen Ausdruck etwas anders:

$$\Phi = \sum_i s_i \left[C_{s_i} \log T - R \log p + [S_i^0 - C_{s_i} - R] - \frac{p_i}{T} \right] - R \sum_i s_i \log k_i,$$

bezeichnen die in der geschweiften Klammer stehende Konstante einfach durch k_i , so können wir schreiben:

$$(20) \quad \Phi = \sum_i s_i \left[C_{s_i} \log T - R \log p + k_i - \frac{p_i}{T} \right] - R \sum_i s_i \log k_i,$$

oder schließlich, wenn die eckige Klammer, die nur von T und p abhängt, durch $\psi(T, p)$ abgekürzt wird:

$$(21) \quad \Phi = \sum_i s_i [\psi(T, p) - R \log k_i].$$

womit die gestellte Aufgabe gelöst ist: Die Gl. (21) stellt das thermodynamische Potential Φ als Funktion von T und p , sowie in seiner Abhängigkeit von den Konzentrationen k_i der Einzelgase dar.

57. Thermodynamisches Gleichgewicht einer Mischung; das Mischungsgesetz.

Die Bedingung dafür, daß in der betrachteten Mischung die einzelnen Bestandteile nebeneinander im Gleichgewichte, auch gegenüber einer eventuellen Umwandlung, sind, lautet, wie im vorigen Kapitel:

$$(22) \quad k_{T,p} \Phi = \Phi_0$$

von $k_{1,2}$ sind bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T vor sich gehende virtuelle, d. h. mit den äußeren Bedingungen verträgliche, unendlich kleine Änderung bedeutet. Wenden wir diese Gleichung auf (18) an, so folgt:

$$(17) \quad k_{1,2} p n_1 \sum_i k_{1,2} \delta n_i (T, p) - R \log k_1 + \sum_i n_i k' (T, p) - R \log k_2 = 0.$$

Darin ist nun im zweiten Gliede $k_{1,2} p_1 (T, p) = 0$, weil p_1 nur von T und p abhängt; weiter ist:

$$k \log k_1 = \frac{1}{k_1} \delta k_1,$$

Betrachtet man nun, daß

$$k_1 = \frac{2}{\sum_i n_i} = \frac{2}{1},$$

wenn wir für dann Augustin die Gesamtzahl der Gasmoleküle mit 1 bezeichnen, so nimmt das zweite Glied die Gestalt an:

$$- R \sum_i \frac{2}{1} \delta k_1 = - R \sum_i \delta k_1.$$

Da aber $\sum_i k_1' = 1$ nach der Definition der Konzentrationen — vgl. Gl. (71b) des fünften Kapitels auf pag. 341 —, so ist $\sum_i \delta k_1 = 0$, und das ganze zweite Glied der rechten Seite von (17) verschwindet. Als Gleichgewichtsbedingung bleibt also die alte:

$$(18) \quad \sum_i k_{1,2} \delta n_i (T, p) - R \log k_2 = 0.$$

In dieser Gleichung bedeutet δn_i die Veränderung der Anzahl der Gasmoleküle des i -ten Elementars; man erkennt, daß es, weil die linke Seite gleich Null ist, gar nicht auf die Absolutwerte der δn_i ankommt, sondern nur auf ihre Verhältnisse. Denken wir uns daher die ganze Gl. (18) mit einem solchen Faktor λ multipliziert, daß die Größen $\lambda \delta n_i = v_i$ solche ganze (positive oder negative) Zahlen werden, die direkt die Anzahlen der sich umwandelnden Gasmoleküle angeben, so können wir die Gleichgewichtsbedingung (18) schreiben:

$$(19) \quad \sum_i v_i (T, p) - R \log k_2 = 0.$$

oder:

$$(20) \quad \sum_i v_i (T, p) v_i = R \sum_i v_i \log k_1 = R \sum_i \log k_1^{v_i}.$$

Positiv fallen nun die Zahlen v_i für diejenigen Stoffe i aus, die Stoffe charakterisieren, die sich bei der virtuellen Umwandlung des Gleichgewichts vermehren (die „entstehen“, wie wir sagen wollen), negativ dagegen für solche Stoffe, die „verschwinden“, d. h. deren Molekül abnimmt. Wir wollen, um dies hervorzuheben zu können, eine etwas andere Bezeichnung einführen, indem wir die Absolutwerte der v -Zahlen der entstehenden Stoffe mit einem oberen Strich, die der verschwinden-

den mit zwei kleinen Strichen versehen, so daß wir die rechte Seite von (23) folgendermaßen schreiben können:

$$R \sum_i \log (K_i^{\prime\prime}) = R \sum_i \log \left(\frac{K_i^{\prime\prime}}{K_i^{\prime\prime} V_i} \right),$$

oder, wenn wir (30) zunächst ausformalisch schreiben, mit Rücksicht auf (14) und (33):

$$(34) \quad \sum_i \left\{ \frac{N_i^{\prime\prime}}{f} \log T - v_i \log p + \frac{h_i^{\prime\prime}}{f} - \frac{g_i^{\prime\prime}}{T} \right\} = \sum_i \log \left(\frac{K_i^{\prime\prime}}{K_i^{\prime\prime} V_i} \right).$$

Führt man hier folgende Abkürzungen ein:

$$(35) \quad \begin{cases} \sum \frac{N_i^{\prime\prime}}{f} = C, \\ \sum v_i = r, \\ \sum \frac{h_i^{\prime\prime}}{f} = \log B, \\ \sum \frac{g_i^{\prime\prime}}{T} = A, \end{cases}$$

so kann man (34) schreiben:

$$(36) \quad C \log T - r \log p + \log B - \frac{A}{T} = \sum_i \log \left(\frac{K_i^{\prime\prime}}{K_i^{\prime\prime} V_i} \right),$$

und wenn man von den Logarithmen in den Nenner übergeht und durch $K(p)$ die Produktbildung über i ausdehnt:

$$(37) \quad \prod_i (K_i) \left(\frac{K_i^{\prime\prime}}{K_i^{\prime\prime} V_i} \right) = B e^{-\frac{A}{T}} T^C p^{-r} = K_A(T, p),$$

oder ausformalisch geschrieben:

$$(38a) \quad \frac{K_1^{N_1^{\prime\prime}} \cdot K_2^{N_2^{\prime\prime}} \cdot K_3^{N_3^{\prime\prime}} \cdot \dots}{K_1^{N_1^{\prime\prime} V_1} \cdot K_2^{N_2^{\prime\prime} V_2} \cdot K_3^{N_3^{\prime\prime} V_3} \cdot \dots} = K_A(T, p).$$

Der Index „A“ in $K(T, p)$ soll bezeugen, daß auf der linken Seite ein aus „Konzentrationen“ gebildeter Ausdruck steht, im Gegensatz zu einem weiter unten einzuführenden, der analog aus den „Partialdrucken“ gebildet ist. Die Gleichungen (34), (35) oder (38a) stellen die explizite Form der Bedingung dar, die das thermisch-chemische Gleichgewicht in Ungleichheiten befürchtet. Bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T ist die rechte Seite eine Konstante, die sogenannte „Gleichgewichtskonstante“, und wir haben speziell:

$$(38b) \quad \frac{K_1^{N_1^{\prime\prime}} \cdot K_2^{N_2^{\prime\prime}} \cdot K_3^{N_3^{\prime\prime}} \cdot \dots}{K_1^{N_1^{\prime\prime} V_1} \cdot K_2^{N_2^{\prime\prime} V_2} \cdot K_3^{N_3^{\prime\prime} V_3} \cdot \dots} = \text{Const.}$$

Man kann diese Gleichung folgendermaßen transformieren: Eine ganz bestimmte Funktion der Konzentrationen, die an der Reaktion beteiligten

Stoffe hat im Gleichgewichte bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke einen konstanten Wert. Nimmt man also aus einem im Gleichgewichte befindlichen Gemisch einen Stoff heraus, etwa den durch k_1 bezeichneten, so wird das Gleichgewicht gestört, die Reaktion setzt ein und ist mit dem Bewußt, wenn wieder Gl. (14) erfüllt ist, d. h. der Stoff k_1 bildet sich in bestimmtem Maße neu.

Gl. (15) bzw. (16a) heißt das „Massenwirkungsgesetz“; es wurde zuerst von Goldberg und Waage im Jahre 1867 experimentell erkannt und formuliert.

In einer etwas andern Form kann man das Massenwirkungsgesetz bringen, indem man nach (11) statt der Konzentrationen k_i die Partialdrücke p_i einführt. Dann findet man die Gleichung:

$$(16b) \quad \frac{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots}{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots} = B e^{-\frac{A}{RT}} = K_p(T),$$

wobei der Index p hier auf die Partialdrücke hinweisen soll. In dieser Form ist es für manche Folgerungen bequemer zu handhaben.

Da die Konzentrationen bzw. Partialdrücke der entstehenden Stoffe im Zähler, die der verschwindenden im Nenner stehen, so ist das Gleichgewicht um so mehr nach der Seite der entstehenden Produkte verschoben, je größer K bzw. K_p ist. Auf diesen Punkt kommen wir in der nächsten Nummer noch ausführlicher zurück.

Zunächst ist hier zu erkennen, daß, wie wir früher behauptet haben, die Entropiekonstante A und die Enthalpiekonstante u , völlig bestimmte Werte haben müssen. Denn die letztere steigt nach der letzten Gl. (1) in der Konstanten A , die erstere nach der dritten Gl. (3) in der Konstanten B . Beide aber müssen natürlich völlig bestimmte Werte haben. Da nun das Gleichgewicht ja nicht bestimmt wäre, aber dieses Wert wird durch die beiden Hauptgesetze ebensosehr gefestigt, wie der Wert der Gleichgewichtskonstanten K , bzw. K_p , die vielmehr durch Messung bestimmt werden müssen. Auf diese Frage gehen wir im nächsten Kapitel, bei Besprechung des Verminischen Wärmebrowsers, nochmal ein.

Denn wir das Massenwirkungsgesetz mit der Erfahrung vergleichen, wollen wir die physikalische Bedeutung der in Gl. (16) bezeichneten Konstanten A und B feststellen. Führen wir zu diesem Zwecke die oben eingeführte Bezeichnung, die die entstehenden Stoffe durch einen, die verschwindenden durch zwei oben Striche charakterisiert, auch hier durch, so ist nach Gl. (15) für C zu schreiben:

$$C = \frac{1}{R} \left[\sum v_i C_{k1} - \sum v_i C_{k2} \right].$$

Darin bedeutet $v_i C_{k1}$ die Wärmekapazität der von dem i -ten Elementar- ausgebauten Mole, also ist $\sum v_i C_{k1}$ die gesamte Wärmekapazität der durch die Reaktion entstehenden Stoffe, ebenso $\sum v_i C_{k2}$ diejenige der durch die Reaktion verschwindenden. Die Größe C , die die Differenz

beider Zustände darstellt, ist verfahrensgemäß immer sehr klein und kann in vielen Fällen ohne erheblichen Fehler gleich Null gesetzt werden.

Die Konstante A steht (siehe C) in einem einfachen Zusammenhang mit der auf 1 Mol bezogenen Umwandlungswärme, die bei dem dT_{inf} Prozesse aufgetaucht werden muß. Denn nach dem ersten Hauptsatz ist dies ja gegeben durch:

$$(26) \quad d_{T_{\text{inf}}} Q = d_{T_{\text{inf}}} U + p d_{T_{\text{inf}}} V;$$

für dU und dV findet man aus (5) und (6):

$$(27) \quad \begin{cases} d_{T_{\text{inf}}} U = \sum_i (C_{v_i} T + a_i) dv_i, \\ d_{T_{\text{inf}}} V = \frac{dT}{T} \sum_i a_i, \end{cases}$$

also folgt:

$$(28) \quad d_{T_{\text{inf}}} Q = \sum_i (C_{v_i} T + a_i + RT) dv_i.$$

Durch Multiplikation mit dem Faktor k führen wir rechts wieder die Größen $v_i = kT v_i$ ein; dann ist $L = k d_{T_{\text{inf}}} Q$ die auf die Größen v_i bezogene Umwandlungswärme, und wir finden statt (28):

$$L = \sum_i (C_{v_i} T + a_i + RT) v_i.$$

oder, da $C_{v_i} = R + C_{v_i}$ ist:

$$L = \sum_i (C_{v_i} v_i T + a_i v_i);$$

oder endlich mit Rücksicht auf die Gl. (25), die die Definition von A und C enthält:

$$(29) \quad L = R(A + C T).$$

Es sei in dem speziellen Falle, daß $C = 0$ ist, auf

$$L = RA$$

reduziert. In diesen Gleichungen ist L natürlich in Erg ausgedrückt, und nur Divisionen auf Kalorien ist mit $4,19 \cdot 10^7$ zu dividieren.

Im allgemeineren Falle ist $\frac{dL}{dT} = RC$, d. h. also, daß die Wärmeführung $-L$ des Prozesses von der Temperatur unabhängig ist, wenn $C = 0$ ist. Das ist in vollster Einklang mit der im zweiten Kapitel aus dem ersten Hauptsatz gefolterten Relation (20) auf pag. 141; lediglich die Bezeichnungswerte ist ein wenig geändert. Die Bedeutung von A ist durch (29) völlig festgelegt. Führen wir (29) in die ursprüngliche Form (24) des Konzentrationsgesetzes ein, so erhalten wir, da $\frac{d}{dT} = -\frac{h}{T^2} + C$ ist:

$$(30) \quad C \log T = -\log p + \log R - \frac{h}{T^2} + C = -\sum_i \log \left(\frac{x_i^{v_i}}{a_i^{v_i}} \right) = -\log K_s(T, p).$$

Differenziert man diese Gleichung bei konstantem p nach T , so erhält man eine zuerst von van't Hoff abgeleitete Beziehung, die die Abhängigkeit von $\log K$ von der Temperatur bequem zu übersehen gestattet:

$$\frac{C}{T} + \frac{1}{RT^2} = \frac{1}{RT} \frac{dK}{dT} = \left(\frac{d \log K}{dT} \right)_p,$$

oder, da nach (22) $\frac{dK}{dT} = KC$ ist, ebenfalls:

$$(1) \quad \left(\frac{d \log K}{dT} \right)_p = \frac{1}{RT^2}.$$

Die Abhängigkeit vom Druck ergibt sich ebenfalls sehr einfach aus:

$$(2) \quad \left(\frac{d \log K}{dp} \right)_T = - \frac{1}{p}.$$

Die Gl. (24), die nach dem Vorschlage von Nernst als „Reaktions-temperatur“ bezeichnet wird — im Gegensatz zu dem „Reaktions-koefizienten“ genanntes Massenwirkungsgesetz — sagt in völliger Übereinstimmung mit dem allgemeinen Satze (22) des fünften Kapitels auf pag. 148 aus, daß der Temperatureinfluß auf das Gleichgewicht verschwindet, wenn $L = 0$ ist, d. h. keine Wärmetönung bei dem betreffenden Prozesse auftritt; ebenso steht die zur (25) folgende Aussage, daß im Falle $v = 0$, d. h. wenn keine Veränderung der Zahl der Mole eintritt, das Gleichgewicht unabhängig vom Drucke ist, im völligen Einklange mit der dort gezogenen Folgerung. Übrigens kann man beide Behauptungen auch aus Gl. (23) leicht ableiten.

Gl. (23) kann noch in eine etwas andere Gestalt gebracht werden, indem Gl. (7) herangezogen wird. Das Gesamtvermögen V ist demnach:

$$V = \frac{RT}{p} \sum v_i,$$

also die Änderung von V bei konstantem T und p gleichzeitig mit L verhältnißmäßig, d. h. auf die Größen v_i bezogen:

$$\delta_{L,p} V = \frac{RT}{p} \sum v_i = \frac{RT}{p} L.$$

Demnach kann (23) auch geschrieben werden:

$$(24a) \quad \left(\frac{d \log K}{dp} \right)_T = - \frac{\delta_{L,p} V}{RT^2}.$$

Es ist also — wieder im Einklange mit (22) des vorigen Kapitels — kein Druckeinfluß vorhanden, wenn $\delta_{L,p} V$ gleich Null ist.

Wir haben oben die Aussagen der Gleichungen (21) und (23) in negativer Weise formuliert. Mehr positiv können wir sagen, daß $\log K$, und damit K , selbst, mit der Temperatur wächst, wenn L positiv, d. h. die Wärmetönung $L' = -L$ negativ, d. h. wenn die Reaktion endotherm ist. Umgekehrt nimmt K , mit der Temperatur ab für exotherme Vorgänge. Daraus folgt, da die beteiligten Stoffe im Kühler des Massenwirkungsgesetzes stehen, der Satz, daß die Bildung der unter Wärmenab-

willig; sie verteilen sich nur verschieden auf die drei Gase. Die Anzahl der Sauerstoffatome ist nach (35) offenbar gleich $(n_1 + n_2)$, die der Wasserstoffatome gleich $(2n_1 + 2n_2 + 2n_3)$; also lautet die Bedingungsgleichung, deren die Reaktion dauernd unterworfen bleibt:

$$(36) \quad \begin{cases} n_1 + n_2 = \alpha, \\ 2n_1 + 2n_2 + 2n_3 = \beta, \end{cases}$$

wo α und β durch den willkürlichen Anfangszustand gegebene, positive Konstanten sind. Die Gleichungen (36) erlauben also, z. B. n_1 und n_2 durch n_3 , d. h. die Anzahl der Mole SO_2 , sowie α und β , auszudrücken.

Das Massenwirkungsgesetz (28) liefert uns nun folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$(37) \quad \frac{p_1 p_2}{p_3^2} = p \cdot e^{-\frac{\beta}{T}} T^2 p^{-1} = K_1(T, p).$$

Statt dieser können wir auch unter Benutzung von (32) schreiben:

$$(38) \quad \frac{p_1 p_2}{\alpha^2 (n_1 + n_2 + n_3)^2} = K_1(T, p),$$

und hierin können, wie oben erwähnt, n_1 und n_2 durch n_3 sowie α und β ausgedrückt werden. Man findet aus (36):

$$(39) \quad \begin{cases} n_1 = \alpha - n_3, \\ n_2 = \frac{1}{2}(\beta - \alpha) - n_3, \\ n_1 + n_2 + n_3 = \frac{1}{2}(\beta - \alpha). \end{cases}$$

Damit kann schließlich (38) geschrieben werden:

$$(40) \quad \frac{16 - \alpha^2 p^2}{(\beta - \alpha)^2 p^2} = K_1(T, p).$$

Ist also K_1 bei bestimmten Werten von T und p experimentell bestimmt, so liefert diese Gleichung — sie ist in Bezug auf α , vom dritten Grade — die Zahl der im Gleichgewichte vorhandenen Mole SO_2 , ausgedrückt durch die Anfangswerte α und β ; bestimmt man nun experimentell α , so ist durch Vergleich mit (40) eine Prüfung des Massenwirkungsgesetzes möglich.

Bevor wir auf die Versuche von Bodenstein und Fehle eingehen, wollen wir noch folgende allgemeine Bemerkung einfügen. Wenn man an den genannten Gases SO_2 , SO_3 , O_2 noch ein viertes hinzufügt, das chemisch gegen diese indifferent ist, d. h. sich an der Reaktion nicht beteiligt, z. B. Stickstoff (N_2), so entsteht die Frage, was diese Mischung für einen Einfluß ausübt. Versuchsweise ist dabei, daß T und p dauernd konstant bleiben; es ändert sich also dann jederzeit die Gesamtverlehnung P der Mischung. Nennen wir die Anzahl der zugefügten Mole Stickstoff etwa n_4 , so ändern sich die Konzentrationen h_i , die übergeben in $\frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}$, d. h. durch Hinzufügen eines neuen Gases verkleinern sich die Konzentrationen. Unverändert bleibt aber

dabei die Gleichgewichtskonstante K_2 , die ja nur von T und p abhängt. Legen wir der weiteren Diskussion diejenige Form des Massenwirkungsgesetzes zugrunde, die durch (55) gegeben ist, so haben wir vor der Zulegung des indifferenten Gases:

$$\frac{p_1^2 n_1}{n_1^2} = K_2 (n_1 + n_2 + n_3),$$

nach derfolgt:

$$\frac{p_1^2 n_1}{n_1^2} = K_2 (n_1 + n_2 + n_3 + n_4),$$

d. h. aber, da $K_2 (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) > K_2 (n_1 + n_2 + n_3)$ ist, daß die Molzahl n_4 von SO_2 gegenüber n_1 und n_2 vernachlässigt wird, wobei aber, wie schon oben betont, die Gleichgewichtskonstante K_2 unverändert bleibt. In einem Falle übrigens ist die Hinwirkung von indifferentem Gasen gänzlich ohne Einfluß, nämlich wenn $r=0$, wie man leicht erkennt.

Wir geben im folgenden zuerst eine Versuchsserie von Bodenstein und Fehle, die sich auf eine Temperatur von 1000° abo. und einen Druck gleich 1 atm bezieht. Die Reihe besteht aus 14 Einzelsversuchen, die unter verschiedenen Anfangszuständen, d. h. bei verschiedenen n und p , sowie mit und ohne Hinwirkung von N_2 vorgenommen wurden.

Nr.	T	p in mm Hg	$100\text{O}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$	Analyse in $\frac{\text{SO}_2, \text{SO}_3}{100\text{SO}_2}$ ausgegl.	$n_i \cdot 10^3$			$K_2(T, p) \cdot 10^3$
					n_1	n_2	n_3	
1	1000	770	0,23 : 1 : 0	59,6	71,2	181	47,8	3,04
2	1000	766	0,64 : 1 : 0	59,6	199	369	120	3,046
3	1000	750	0,67 : 1 : 0	63,2	19,3	18,3	17,8	3,040
4	1000	785	1,34 : 1 : 0	66,4	318	66,5	174	3,036
5	1000	780	1,50 : 1 : 0	67,7	360	130	207	3,038
6	1000	780	1,25 : 1 : 0	67,3	360	66,7	183	3,031
7	1000	758	1,66 : 1 : 0	71,3	260	66,6	205	3,038
8	1000	758	1,66 : 1 : 0	71,3	323	66,8	168	3,038
9	1000	760	3,61 : 1 : 0	76,6	379	16,6	66,2	3,038
10	990	760	1,25 : 1 : 0,50	76,3	61,3	33,8	65,2	2,774
11	987	766	1,39 : 1 : 0,50	76,3	103	66,3	65,6	2,636
12	1003	750	1,31 : 1 : 0,50	74,1	320	109	170	3,003
13	1003	780	1,66 : 1 : 0,50	73,3	337	66,4	161	3,042
14	1000	760	6,60 : 1 : 0	74,6	170	361	123	3,038

Mittel: $K_2 = 3,05 \cdot 10^{-3}$

Die Bedeutung der drei ersten Spalten ist klar; betreffs der vierten ist folgendes zu bemerken: Nach der Reaktionsgleichung



sind die äquivalenten Mengen SO_2 und O_2 solche zu bezeichnen, die in demselben Gewichtsverhältnisse zueinander stehen, wie 2 Mole SO_2 zu 1 Mol O_2 , d. h. im Gewichtsverhältnis 159 : 32; die äquivalente Menge von

N_2 ist die Menge von 1 Mol, d. h. 28 gramm. In der vorhergehenden Tabelle soll

$$2SO_2 : O_2 : N_2 = 1 : 1 : 1$$

dargestellt werden, daß die anfänglich vorhandenen Mengen von SO_2 , O_2 und N_2 sich verhalten wie 128 : 32 : 28. Die vierte Spalte zeigt dann, daß bei den Versuchen kollektive äquivalente Mengen gewonnen wurden; vielmehr wurden die Verhältnisse stark variiert. Zur Erläuterung der fünften Spalte diese folgendes: Die „Ausbeute“ oder „Konversionskoeffizient“ bedeutet man den Quotienten $\frac{SO_2}{2SO_2 \text{ anfängl.}}$, d. h. das Verhältnis von gebildetem SO_3 zu der anfänglich vorhandenen Menge SO_2 ; in der fünften Spalte ist die „Ausbeute“ in Prozenten angegeben. Die folgenden Spalten sind ohne weitere Erläuterung verständlich.

Man sieht man sofort folgendes: In der Tat erscheint sich die Gleichgewichtskonstante K_p innerhalb der Versuchsfehler als völlig konstant. Insbesondere ist K_p auch unabhängig von der Hinzufügung von N_2 . Dagegen sieht man leicht, daß die „Ausbeute“ durch Zusatz von N_2 vergrößert. Sie beträgt z. B. im Versuch 6 rund 45%, in den Versuchen 10 und 11, die von gleichen Mengen SO_2 und O_2 ausgingen, aber mit N_2 , nur etwa 30%.

Ferner erkennt man, durch Vergleich der Versuche ohne N_2 , daß die „Ausbeute“ um so größer ist, je kleiner das Verhältnis $SO_2 : O_2$, d. h. je größer die anfängliche Sauerstoffkonzentration gegenüber der von SO_2 ist. Das ist in der Tat nicht aus Gl. (87) zu entnehmen. Denn danach ist ja das Verhältnis der SO_2 -Konzentration zur O_2 -Konzentration

$$\frac{b}{x} = \sqrt{\frac{c}{K_p(1-x)^2}}$$

d. h. um so größer, je größer b , die Sauerstoffkonzentration ist. Es ist also kollektive aus gemischten, von äquivalenten Mengen $2 SO_2$ und 1 O_2 ausgehen, wie man früher glaubte, und die Tatsache hat zuerst aus dem Massenwirkungsgesetz folgendes Ergebnis, daß die Sauerstoffkonzentration möglichst groß zu wählen ist, um nach vielen und mehrfachen Versuchen und Umräumen zu sehen.

In der folgenden Tabelle stellen wir die Ergebnisse zusammen. Die Bodenzug und Pohl durch Messung bei verschiedenen Temperaturen beim Druck von 1 Atmosphäre erhalten.

T	K_p
200° abs.	$1,75 \cdot 10^{-2}$
221	$6,24 \cdot 10^{-2}$
260	$2,00 \cdot 10^{-2}$
273	$6,00 \cdot 10^{-2}$
1800	$2,00 \cdot 10^{-1}$
1900	1,04
2000	2,20
2170	4,16

Man sieht, daß die Gleichgewichtskonstante K_2 mit der Temperatur außerordentlich ansteigt, d. h. nach unseren allgemeinen Anschauungen in der vorhergehenden Nummer, daß die Konzentration von H_2 mit steigender Temperatur immer kleiner wird, wie es auch durchaus der Erfahrung entspricht.

Da wir K_2 auswärts bei verschiedenen Temperaturen kennen, so können wir in der Gleichung

$$K_2(T, p) = B e^{-\frac{A}{T}} T^C p^{-1}$$

die Größen A , B , C bestimmen. Da p bei allen Versuchen konstant war, ist $p^{-1} = \text{const.}$, und wir können zusammenfassend $B p^{-1} = B'$ setzen, wodurch wir die zur Rechnung bequemere Form erhalten:

$$\log K_2(T, p) = B' - \frac{A}{T} + C \log T.$$

Die Rechnung ergibt aus den angeführten Daten:

$$(41) \quad \begin{cases} B' = 15,177, \\ C = 0,75, \\ A = 21187. \end{cases}$$

wobei K_2 sich darstellt als (natürlich beim Drucke von 1 Atmosphäre) als:

$$(42) \quad K_2 = e^{15,177} e^{-\frac{21187}{T}} T^{0,75}.$$

Nach (42) ergibt sich für die von außen zutretende Umwandlungsgeschwindigkeit L bei 80° der Wert:

$$L = B (A + C T) = 0,33 \cdot 10^5 (21187 + 0,75 T) \text{ Erg.}$$

oder in Kalorien, nach Division mit $4,19 \cdot 10^3$:

$$(43) \quad L = 1,963 (21187 + 0,75 T) \text{ cal.}$$

Für $T = 80^\circ$ als (Raumtemperatur) ergibt sich daraus:

$$L = 42400 \text{ cal.}$$

während experimentell von Thomson gefunden wurde:

$$L = 43640 \text{ cal.}$$

und von Berthelot:

$$L = 45380 \text{ cal.}$$

Im Mittel also 43400 cal; das stimmt überraschend genau mit dem theoretisch verlangten Wert.¹⁾ Aus (42) ergibt man ferner, daß

$$\frac{dL}{dT} = 0,75 \cdot 1,963 = 1,47 \text{ cal}$$

¹⁾ Die hier angegebenen Zahlen sind auch die bei Bodensteins und Feh1, was sich auf nichts ganz genauer Rechnung bei diesem beruht, teils auch darauf, daß wir hier eine andere Definition der Halbkonzentration benutzten als diese Autoren, was den Zahlenwert von B' beeinflusst.

ist, d. h. daß die Umwandlungswärme pro 100° um 140 Kalorien zunimmt, also nur schwach veränderl. ist. Gleichzeitig stellt man bestätigt, daß C' hier, wie im allgemeinen, klein ist.

Man verleiht Bodenstein noch eine andere genaue Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes durch die Untersuchung der Zersetzung des Jodwasserstoffs, die nach der Reaktionsgleichung



vor sich geht. Hier haben wir ebenfalls drei Arten von Molekülen zu unterscheiden:

$$(44) \quad \begin{cases} n_1 \text{ Mole I}_2, \\ n_2 \text{ Mole H}_2, \\ n_3 \text{ Mole HI.} \end{cases}$$

Ferner sind die sich unterscheidenden Moleküle:

$$(45) \quad \begin{cases} r_1 = -1, \\ r_2 = -1, \\ r_3 = -2. \end{cases}$$

also:

$$(46) \quad r = r_1 = r_2 = r_3 = 0.$$

Das Massenwirkungsgesetz stimmt also hier mit der einfachen Form an:

$$(47) \quad \frac{p_1 p_2}{p_3^2} = p_0^{-2} \cdot T^2 = K_2 \cdot T^2.$$

Das Gleichgewicht ist hier vom Drucke — und von der Zersetzung indifferenten Gase, was ja theoretisch auf dasselbe hinauskommt — gänzlich unabhängig, was von Bodenstein in diesem Falle besonders konstatiert wurde. Führt man statt der Konzentrationen die Größen n_1, n_2, n_3 ein, so kann Gl. (47) geschrieben werden:

$$(47a) \quad \frac{n_1 n_2}{n_3^2} = K_2.$$

Die früheren Bedingungsgleichungen (konstante Zahl von I-Atomen und von H-Atomen) sind hier:

$$(48) \quad \begin{cases} 2n_1 + n_3 = \alpha \text{ (Zahl der I-Atome)}, \\ 2n_2 + n_3 = \beta \text{ (Zahl der H-Atome)}. \end{cases}$$

Daraus folgt:

$$\begin{cases} n_1 = \frac{\alpha - n_3}{2}, \\ n_2 = \frac{\beta - n_3}{2}, \end{cases}$$

also aus (47a):

$$\frac{(\alpha - n_3)(\beta - n_3)}{4 n_3^2} = K_2$$

oder zur Bestimmung von α , von beliebigen Werten α und β die quadratische Gleichung:

$$\alpha^2 - \frac{\alpha - \beta}{1 - 4K_1} \alpha + \frac{\alpha \beta}{1 - 4K_1} = 0.$$

Man erhält:

$$\alpha = \alpha_1 = \frac{\alpha - \beta}{1 - 4K_1} - \frac{1}{1 - 4K_1} \sqrt{(\alpha - \beta)^2 - 4\alpha\beta(1 - 4K_1)}$$

ist. Das positive Vorzeichen der Wurzel genügt zwar der Gleichung, ist aber physikalisch unzulässig, da es Werte von $\alpha_1 > \alpha$ liefert, was nach (25) unmöglich ist.

Bedeutung hat α , z. B. bei Erhitzung von NH_3 in Quecksilberdampf (folgende Werte):

α	β	T_{α_1} hoch.	T_{α_1} bei 0.140	Differenz
1,50	0,80	2,02	4,68	+ 2,66
2,71	0,41	3,50	9,50	+ 6,00
10,40	0,21	11,68	11,68	= 0,00
10,25	0,41	12,34	12,34	= 0,00
12,61	0,21	11,88	12,17	- 0,18
12,20	0,21	12,88	12,71	- 0,17

Das bedeutet wieder eine vollständige Bestätigung der Aussage der Theorieansatz.

Eine technisch hervorragende wichtige Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ist hier noch erwähnt. Das Verfahren von Haber, Ammoniak darzustellen, geht aus von der Reaktionsgleichung:



Das Massenwirkungsgesetz liefert daher die Aussage:

$$\frac{L_1 L_1}{L_2^3} = K_1 = \beta_1^{-\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} p^{-1},$$

da $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = +1$ ist. Steigt daher der Druck auf das n -fache, so sinkt K_1 auf den $n^{\frac{1}{2}}$ -ten Teil, und in demselben Verhältnis ($n^{\frac{1}{2}}:1$) hat sich das Gleichgewicht zugunsten der Ammoniakkonzentration L_1 verschoben. Daraus resultiert es, daß man in prakt. diese Umsetzung bei Drucken von mehreren Hundert Atmosphären vor sich gehen läßt.

Das Massenwirkungsgesetz findet auch Anwendung auf die thermische Dissoziation von Gasen, z. B. auf die von H_2 in $\text{H} + \text{H}$, oder von Wasserdampf $2\text{H}_2\text{O}$ in $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Auch hier hat sich dasselbe stets bewiesen. Für die Einzelheiten sei der Leser auf die Lehrbücher der theoretischen Chemie, z. B. auf das Werk von Harnst, verwiesen.

¹⁾ Stimmt auch Harnst, Theor. Chemie, 2. Aufl., pag. 422.

66. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht heterogener Substanzen.

Es ist, wie kurz gezeigt werden soll, möglich, das Massenwirkungsgesetz auch auf das Gleichgewicht in geordneten heterogenen Systemen anzuwenden. Betrachten wir z. B. die thermische Dissoziation des CaCO_3 , so haben wir Gleichgewicht zwischen den Stoffen:



Dabei haben wir bisher — was streng genommen nicht zutrifft — die Gasphase als nur aus CO_2 -Dampf bestehend angenommen. In Wirklichkeit wird jedoch auch CaCO_3 -Dampf und CaO -Dampf vorhanden sein, jeder mit dem im allgemeinen sehr kleinen Partialdruck, wie er dem Sublimationsdruck der betreffenden Temperatur entspricht. Damit also wirklich thermisch-chemisches Gleichgewicht vorhanden sei, muß auch das Dampfgleichgewicht von CaCO_3 , CaO - und CO_2 -Dampf bei sich im Gleichgewicht sein. Dafür aber gilt das Massenwirkungsgesetz, wenn in der Form (25c), in der die Partialdrücke eingeführt sind, und wir haben:

$$\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CaO}}}{p_{\text{CaCO}_3}} = K_p(T).$$

Nach der Phasenregel sind nun sowohl p_{CO_2} als auch p_{CaO} lediglich Funktionen der Temperatur, also folgt aus der letzten Gleichung, daß p_{CaCO_3} der Druck der Kohlenstoffs im Gleichgewicht mit CaCO_3 und CaO , lediglich von der Temperatur abhängt, bei gegebener Temperatur also der Konstante ist. Das ist aber unser alter Resultat. Erweitern wir nun das Massenwirkungsgesetz also nicht nur, aber es mußte unser alter Ergebnis. Man kann so allgemein, wenn es sich um das Gleichgewicht in einem heterogenen System handelt, das eine Gasphase enthält, das Massenwirkungsgesetz ansetzen, wobei die Partialdrücke der festen oder flüssigen Stoffe als Temperaturfunktionen bzw. bei konstanter Temperatur als Konstante behandelt werden. Es bleibt dann eine Aussage über die Partialdrücke bzw. die Konzentrationen derjenigen Stoffe übrig, die nur in der Gasphase enthalten sind, im obigen Falle also nur eine solche über den Partialdruck der Kohlenstoffs.

Als einfaches Beispiel einer Reaktion zwischen flüssigen und gasförmigen Stoffen können wir z. B. die Verdampfung von Wasser nehmen. Hier ist im Gleichgewicht als Grund der obigen Erweiterung des Massenwirkungsgesetzes der Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ nach (25c) gleich $K_p(T)$ zu setzen; also folgt, wenn man für K_p seinen Wert einsetzt:

$$(26) \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = B e^{-\frac{H}{RT}} e^{\frac{AS}{R}}.$$

Auch diese Gleichung kann nichts Neues bieten; sie stellt den Dampfdruck des Wassers dar, wenn für denselben die Gesetze der idealen Gase als gültig angenommen werden. In der Tat hatten wir nach der

Clausius-Clapeyron'schen Gleichung, wenn wir jetzt alles auf Mol beziehen:

$$L = T \frac{dP}{dT} v''.$$

wo v'' das Volumen von einem Mol Wasserdampf bedeutet, und v' , das Volumen von einem Mol flüssigen Wassers, dazwischen vernachlässigt werden (s. für v'' gilt aber nach dem idealen Gassetzen: $v'' = \frac{RT}{P}$), also folgt weiter:

$$L = RT^2 \frac{d}{dT} \log P.$$

Setzen wir schließlich nach Gl. (38) $L = R(A + CT)$, so ergibt sich für $\frac{d \log P}{dT}$:

$$\frac{d}{dT} \log P = \frac{A}{T^2} + \frac{C}{T},$$

was integriert die Gl. (38) liefert.

Neue Ergebnisse kann der Reaktionsgrad im heterogenen System des Wasserdampfes nur liefern, wenn die Gasphase aus mehreren miteinander reagierenden Gasen besteht: theoretisch ist dies möglich immer im Fall, aber in dem bisher betrachteten Falle war doch praktisch eben nur ein einziges Gas darin vorhanden. Ein Fall indessen, von welchem sich Gas in der Gasphase ausbreiten, die miteinander Reaktionen eingehen, liegt bei der Reaktion zwischen Wasserdampf und festem Kohlenstoff vor, die nach der Gleichung vor sich geht:



Wenden wir hier das Massenwirkungsgesetz in der Form (32c) an, so folgt zunächst:

$$\frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_C \cdot p_{H_2O}} = K_p(T),$$

oder, wenn nach dem Vorhergehenden p_C , der Sättigungsdruck des Kohlenstoffes, als reine Temperaturfunktion $\varphi(T)$ angemerkt wird:

$$(33) \quad \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \varphi(T) \cdot K_p(T) = K_p'(T).$$

Für jede feste Temperatur liefert diese Gleichung eine ganz bestimmte Aussage des Massenwirkungsgesetzes, indem der links stehende, aus den Partialdrücken der gasförmigen Bestandteile gebildete Ausdruck eine Konstante sein muß. Man kann ferner nicht sagen, daß $K_p'(T)$ genau dieselbe Temperaturfunktion ist, wie das ursprüngliche $K_p(T)$, nur mit andern Konstanten. Denn wenn wir die Sättigungsdrucke des Kohlenstoffes pro Mol mit L_1 bezeichnen, so ist nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung, wenn das Volumen v_1 des festen Kohlenstoffes neben dem v_1' des gasförmigen vernachlässigt wird:

$$L_1 = T \frac{dP}{dT} v_1''$$

und bei Annahme der Gültigkeit der Guggenheim:

$$L_0 = RT \frac{d}{dT} \log p_0.$$

Setzt man ferner gemäß (25):

$$L_0 = (L_1 + C_1 T) R,$$

wo L_1, R die Sublimationswärme pro Mol Kohlenstoff beim absoluten Nullpunkte und C_1, R deren Temperatureffizienten bezeichnen, so haben wir, ganz genau so, wie vorher beim Wasserdampf:

$$(26) \quad p_0 = p(T) = B_0 e^{-\frac{L_0}{RT}} T^{\nu_0}.$$

Eintauschen wir nun von (26) die allgemeine Form für $K_p(T)$, so liefert (21) mit (26):

$$\frac{p_0' p_0}{p_{0,0}} = B_0 e^{-\frac{L_0}{RT}} B_0 e^{-\frac{L_0}{RT}} T^{\nu_0}$$

oder:

$$\frac{p_0' p_0}{p_{0,0}} = (B_0 B_0) e^{-\frac{2L_0}{RT}} T^{\nu_0 + \nu_0},$$

und schließlich in leicht verständlicher Bezeichnung:

$$(27) \quad \frac{p_0' p_0}{p_{0,0}} = K e^{-\frac{2L_0}{RT}} T^{\nu_0},$$

was wieder die alte Form von $K_p(T)$ ist, nur mit anderen Konstanten.

$R(L_1 + CT) = L$ stellt offenbar die Summe aus der Sublimationswärme L_1 des Kohlenstoffs und der Reaktionswärme L dar; $-L$ ist also die tatsächlich beobachtete Wärmetönung, wenn aus H_2O -Dampf auf festes C einwirken läßt.

Natürlich gelten die obigen Überlegungen nur insofern, als die ideale Gasphase den Zustand darstellt.

70. Beispiel. Elektrolyt, isotherm-isobares Potential für verdünnte Lösungen.

Außer für ideale Gase ist die explizite Aufstellung des isotherm-isobaren Potentials nur noch für eine besondere Klasse von Systemen gelungen, für die verdünnten Lösungen. Darunter versteht man Lösungen, bei denen die Molzahl n_1 eines in sie enthaltenen Stoffes alle übrigen n_2 außerordentlich übersteift. Ersteren Stoff nennt man dann das Lösungsmittel, letzteren die gelösten Stoffe; zwischen ihnen besteht aber nur ein quantitativer, kein qualitativer Unterschied. Die Gesamtzahl n der Mole ist demnach:

$$(28) \quad n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_2 n_2 = n_2.$$

Der Aggregatzustand der Lösung ist hier, wie besonders betont zu werden verdient, ganz indifferent: er kann gasförmig, flüssig oder auch fest sein.

Nicht unendliche Lösungen nebeneinander im Gleichgewichte vorhanden, aber eine in Verbindung mit einer Gasphase, so werden wir den folgenden (nicht) auch einen solchen Phasenzustand μ : dann soll also für jede Phase gelten:

$$(14) \quad v^{\mu} = \sum_j n_j^{\mu} = n^{\mu}, \quad (\mu = 1, 2, \dots, \beta),$$

wo v^{μ} diejenige die gesamte Molzahl der μ -ten Phase bedeutet und β die Anzahl der Phasen ist.

Die besondere Einfachheit der Folgerungen, die sich für verschiedene Lösungen ergeben werden, beruht nun darauf, daß von Energie U^{μ} und Volumen V^{μ} jeder bestimmten Lösung nach Planck als eine lineare Funktion der Größen x_j^{μ} betrachten kann.

In der Tat: die Energie $\frac{U^{\mu}}{v^{\mu}}$ pro Mol des Lösungsmittels hängt — außer von Druck und Temperatur — offenbar nur ab von den Verhältnissen $x_1^{\mu}, x_2^{\mu}, x_3^{\mu}, \dots$, d. h. lediglich von der inneren Beschaffenheit der Lösung; ebenso das Volumen pro Mol des Lösungsmittels, so daß wir allgemein für jede Lösung μ eine Entwicklung nach Taylor von der folgenden Form ansetzen können:

$$(16) \quad \frac{U^{\mu}}{v^{\mu}} = \sum_j U_j^{\mu} \left(\frac{x_j^{\mu}}{x_1^{\mu}} \right) + \sum_j \sum_k U_{jk}^{\mu} \left(\frac{x_j^{\mu} x_k^{\mu}}{x_1^{\mu} x_1^{\mu}} \right) + \dots$$

$$(17) \quad \frac{V^{\mu}}{v^{\mu}} = \sum_j V_j^{\mu} \left(\frac{x_j^{\mu}}{x_1^{\mu}} \right) + \sum_j \sum_k V_{jk}^{\mu} \left(\frac{x_j^{\mu} x_k^{\mu}}{x_1^{\mu} x_1^{\mu}} \right) + \dots$$

Denn können die Glieder U_j^{μ} , U_{jk}^{μ} , U_{jkl}^{μ} , V_j^{μ} , V_{jk}^{μ} , V_{jkl}^{μ} , ... natürlich nicht mehr von den x_j^{μ} ab, sondern sind lediglich Funktionen von Druck und Temperatur, die natürlich durch die Natur der betreffenden Stoffe bedingt sind. Z. B. ist U_1^{μ} lediglich abhängig (außer von T und p) von der Natur des Lösungsmittels, U_2^{μ} von der des Lösungsmittels und der des gelösten Stoffes mit Index 2 usw., U_{22}^{μ} hängt ebenso ab von der gegenseitigen Einwirkung der Moleküle des gelösten Stoffes 2 aufeinander, usw.

Wegen der Kleinheit der Größen $\frac{x_2^{\mu}}{x_1^{\mu}}, \frac{x_3^{\mu}}{x_1^{\mu}}, \dots$ dürfen wir uns bei verschiedenen Lösungen auf die linearen Glieder beschränken²⁾ und es:

²⁾ Für nicht hinreichend verdünnte Lösungen müssen natürlich die höheren Glieder berücksichtigt werden. Einen Versuch in dieser Richtung hat Jahn (Zeitschrift f. phys. Chemie, 81, pag. 499, 1911; Annen 82, pag. 557, 1912) gemacht. Man vergleiche darüber in dieser Folge die Ausführungen von Kowatz, Zur Theorie der Lösungen, Zeit. 86, pag. 451, 1911.

halten es für die Entropie $C^{(2)}$ und das Volumen $C^{(3)}$ der gegebenen Phase die Darstellung:

$$(34) \quad C^{(2)} = \sum_{i=1}^{k_2} n_i^{(2)} T_i^{(2)},$$

$$(35) \quad C^{(3)} = \sum_{i=1}^k n_i^{(3)} T_i^{(3)}.$$

Damit ist nun auch sofort die entsprechende Darstellung der Entropie $S^{(2)}$ dieser Phase gegeben; denn nach der allgemeinen Definition des selben

$$dS = \frac{dC^{(2)}}{T} = p \frac{dV}{T}$$

haben wir hier:

$$(36) \quad dS^{(2)} = \frac{dC^{(2)}}{T} = p \frac{dC^{(2)}}{T} = \sum_{i=1}^{k_2} n_i^{(2)} \frac{dT_i^{(2)}}{T} = p \frac{dC^{(2)}}{T}.$$

Darüber hinaus sind die Größen

$$(37) \quad \frac{dC^{(2)}}{T} = p \frac{dC^{(2)}}{T} = dS^{(2)}$$

offensichtlich Definitionen für die „spezifischen Entropien“ (pro Molekulum), die ganz den Begriffen $C^{(2)}$ und $C^{(3)}$ analog gehalten sind. Nach (31) und (36) haben wir weiter:

$$dS^{(2)} = \sum_{i=1}^{k_2} n_i^{(2)} dS_i^{(2)},$$

oder integriert:

$$(38) \quad S^{(2)} = \sum_{i=1}^{k_2} n_i^{(2)} S_i^{(2)} = C^{(2)} S^{(2)},$$

wobei die Größe $C^{(2)}$ zwar konstant in Bezug auf T und p ist, aber noch von den Molzahlen $n_i^{(2)}$ abhängen wird. Die Bestimmung dieser Abhängigkeit ist die jetzt zu lösende Aufgabe.

Planck hat dieses Problem already einer einfachen, doch kleinen Gedankenaufgabe. Er denkt sich das System auf so hohe Temperatur und so geringen Druck gebracht, daß alle Stoffe in den idealen Gasezustand übergehen, wobei die Größen $n_i^{(2)}$ unverändert bleiben sollen. Dann muß $S^{(2)}$ identisch werden mit dem Ausdruck (33) für die Entropie eines Gemisches idealer Gase und durch Vergleich von (38) und (33) läßt sich dann $C^{(2)}$ bestimmen.

Bevor wir diese Bestimmung ausführen, wollen wir den geschilderten Prozeß etwas genauer analysieren. Vor allem Dinge ist zu beachten, daß die unabhängigen Variablen unseres Systems p , T und die Größen $n_i^{(2)}$ sind. Es besteht also, da dies dem Begriff der unabhängigen Variablen

genau willkürlich verändert werden können, vom mathematischen Standpunkte jedoch keine Hindernisse gegen den obigen Prozeß, bei dem die α_i^0 , die ja eine Teil der Variablen, konstant gehalten werden und nur T und p variiert werden sollen.

Interessant muß es uns daher betrachtet werden, daß die Ausführung dieses Prozesses durch labile Zustände hindurchführt. Denn im allgemeinen werden die stabilen Zustände mit Änderung von α_i^0 verbunden sein. Es ist also jedenfalls nur ein Gedankenexperiment, das wir hier im Anschluß an Planck vornehmen wollen. Daraus aber kann auch kein Einwand hergenommen werden, denn solche Gedankenexperimente (z. B. die quasistatischen Prozesse) sind ja durch ihre Erfolge in der Thermodynamik längst legitimiert. Einen ähnlichen Prozeß, der auch z. T. durch labile Zustände hindurchführt, haben wir am Ende der Nummer 80 behandelt (vgl. Fig. 35), um die sogenannte Maxwell'sche Regel zur Bestimmung des Koexistenzdruckes zu gewinnen. Der hier betrachtete Prozeß ist nur eine Annäherung und Verallgemeinerung desselben Gedankens im Chemischen, wie Planck mit Recht hervorgehoben hat. Es kann also kein grundsätzlicher Einwand gegen die Zulässigkeit solcher Prozesse gemacht werden: der Erfolg bleibt unbeeinträchtigt, wie überall in der Naturwissenschaft.

Übern wir nun zur Bestimmung von $C^{(p)}$ über. Nach (12) finden wir für die Entropie eines solchen Gegenstandes, wenn wir das hier notwendige Plavensiden hinzusetzen:

$$(13) \quad S^{(p)} = \sum_i \alpha_i^0 \left[k_i^0 \log T - R \log p + \lambda_i^0 \right] - R \sum_i \alpha_i^0 \log k_i^0,$$

wobei die k_i^0 die Konzentrationen der einzelnen Moleküle in der p -ten Phase und die λ_i^0 absolute Konstanten (die Entropiekonstanten) sind. Der Vergleich zwischen (12) und (13) ergibt demnach das Resultat:

$$(14) \quad C^{(p)} = - R \sum_i \alpha_i^0 \log k_i^0.$$

Denspotenz erhält man nach (12) für die Entropie $S^{(d)}$ der p -ten Phase:

$$(15) \quad S^{(d)} = \sum_i \alpha_i^0 \left[k_i^0 - R \log k_i^0 \right].$$

Da sowohl $C^{(p)}$ und $S^{(d)}$ bekannt sind, können wir das isothermische Potential $\Phi^{(p)}$ dieser Phase bilden:

$$(16) \quad \Phi^{(p)} = S^{(d)} - \frac{C^{(p)} + p S^{(d)}}{T} = \sum_i \alpha_i^0 \left\{ k_i^0 - R \log k_i^0 - \frac{k_i^0 + p k_i^0}{T} \right\}.$$

Besteht das System aus β Phasen, z. B. mehreren Lösungen nebeneinander im Gleichgewicht, so erhält man das Gesamtpotential Φ durch Summation über die einzelnen $\Phi^{(p)}$:

$$(17) \quad \Phi = \sum_p \Phi^{(p)} = \sum_p \sum_i \alpha_i^0 \left\{ k_i^0 - \frac{k_i^0 + p k_i^0}{T} - R \log k_i^0 \right\}.$$

Darin können wir noch

$$K_1 = \frac{(1 - p^2)^2}{2} = \Phi_1^2$$

setzen, wo Φ_1^2 das Potential pro Mol der i -ten Teilchengattung in der p -ten Phase darstellt. Also wird schließlich das G-energiepotential:

$$(67) \quad \Phi = \sum_i \sum_j n_{ij}^* [\Phi_1^i - R \log h_{ij}^*] + \dots$$

Dieser Ausdruck gestattet unmittelbar, die Zustandsgleichung für das thermodynamische Gleichgewicht aufzustellen.

VI. Das thermodynamische Gleichgewicht in Lösungen; das Massenwirkungsgesetz.

Die Reduktion des Gleichgewichts in einem system reduzierter Lösungen ist, wie bekannt:

$$\delta_{i,p} \Phi = 0.$$

Angewandt auf ein System aus reduzierten Lösungen ergibt sich nach (65):

$$(68) \quad \delta_{i,p} \Phi = \sum_j \sum_r n_{ij}^* [\Phi_1^i - R \log h_{ij}^*] + n_{ij}^* = 0,$$

da die Variation der geschweiften Klammer, wie in Nr. 47, verschwindet. Man sieht auch hier, wie in Gl. (65), daß δ nicht auf die absoluten Werte der δn_{ij}^* ankommt, da die rechte Seite gleich Null ist. Man kann also wieder mit einem solchen Faktor h multiplizieren, daß die $\log h_{ij}^*$ in Gl. (68) $\log h_{ij}^* = n_{ij}^*$ die sich ersetzenden Male bedeuten, d. h. gewisse positive oder negative Zahlen werden. Dann läßt sich schreiben:

$$(69) \quad \sum_j \sum_r n_{ij}^* \log |h_{ij}^*| = -\frac{1}{2} \sum_j \sum_r n_{ij}^* \Phi_1^i = \log K_1(T, p),$$

worin $\log K_1(T, p)$ eine passende Abkürzung für die rechte Seite ist, die nur von diesen beiden Variablen abhängt. Geht man von dem Logarithmus zu den Exponentialen über und bezeichnet durch $H_{i,p}$ eine Produktbildung über i und p , so folgt:

$$(70) \quad H_{i,p}(h_{ij}^*) = K_1(T, p),$$

ein direktes Analogon zur Gl. (25) und zur Zustandsgleichung für beliebig viele Phasen. Wie dort, nennt man auch hier diese Gleichung das Massenwirkungsgesetz; ist die Anzahl der Phasen gleich 1, d. h. haben wir es nur mit einer und zwar gesättigten Lösung zu tun, so geht sie direkt in (25) über.

Auch Temperatur- und Druckabhängigkeit von $\log K_1$ gestatten ganz analoge Gleichungen, wie wir sie bereits in den Gleichungen (30)

und (21) bzw. (22) gelöst haben. Wenn differenziert man in (20) $\log K_1$ nach T bei konstantem p , so folgt zunächst:

$$\left(\frac{\partial \log K_1}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \sum_i \sum_j v_i \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial T}\right)_p,$$

und wenn man die allgemeingültige thermodynamische Beziehung [61, (74)] des dritten Kapitels auf pag. 173]

$$\left(\frac{\partial \eta_i}{\partial T}\right)_p = \frac{U_i + pV_i}{T^2}$$

benutzt:

$$(71) \quad \left(\frac{\partial \log K_1}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T^2} \sum_i \sum_j v_i U_i + p v_i V_i.$$

Von U und V nach (36) und (37) die Gesamtenergie U und das Gesamtvolumen V gegeben durch:

$$U = \sum_i U^* = \sum_i \sum_j v_i U_i^*,$$

$$V = \sum_i V^* = \sum_i \sum_j v_i V_i^*,$$

woraus sich für $\partial_{T,p} U$ und $\partial_{T,p} V$ ergibt, wenn man gleichzeitig mit dem Faktor i multipliziert, d. h. alles auf die sich summierenden Multiplizen v_i^* bezieht:

$$(72) \quad \begin{cases} \partial_{T,p} U = \sum_i \sum_j v_i^* U_i^*, \\ \partial_{T,p} V = \sum_i \sum_j v_i^* V_i^*. \end{cases}$$

Setzt man dies in (71) ein, so folgt:

$$\left(\frac{\partial \log K_1}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T^2} (\partial_{T,p} U + p \partial_{T,p} V),$$

und dies bedeutet die gewöhnliche Klausur auf der rechten Seite nach dem ersten Hauptsatz die von unten aufsteigende, auf die Seiten v_i^* bezogene Umwandlungsenergie L . Also ist schließlich:

$$(73) \quad \left(\frac{\partial \log K_1}{\partial T}\right)_p = \frac{L}{T^2},$$

d. h. die „van't Hoffsche Reaktionsenergie“.

Ganz ebenso folgt für die Abhängigkeit vom Druck:

$$(74) \quad \left(\frac{\partial \log K_1}{\partial p}\right)_T = -\frac{V^*}{T},$$

wenn V^* die gesamte, auf die Zahlen v_i^* bezogene Volumenveränderung bei der betrachteten Umwandlung ist.

Auf dem allgemeinen Sinn dieser Gesetze beruhen wir hier nicht mehr einzugehen, da alles Notwendige schon bei den gewöhnlichen Systemen

gezeigt worden ist. Nur eine Folgerung sei hier besonders hervorzuheben, weil sie von prinzipieller Bedeutung ist. Nehmen wir den speziellen Fall einer unabhängigen Komponente im Gleichgewichtszustand in einer Phase an, z. B. flüssiges reines Wasser. Dann hängt nach der Phasegleichung alles von den zwei Variablen T und p ab. Die Moleküle des Wassers können dabei, wie schon im vorigen Kapitel betont, sowohl assoziiert, als auch dissoziiert sein, wenn nur auf jedes Atom O zwei Atome H kommen. Da nun die Konstante K_2 des Massenwirkungsgesetzes für die vollständige Temperaturen eines ganz bestimmten assoziierten Wert hat, unabhängig auch die Konzentrationen der assoziierten oder dissoziierten Moleküle (s. oben), genommen stets von Null verschieden sein, wenn auch dieser Wert sehr klein sein kann. Thermodynamisch ist also Wasser, in dem nur H_2O -Moleküle vorliegen, grundsätzlich gesättigt, zur nicht reversiblen, wegen des viskosen Charakters (H_2O/H_2 -Moleküle sich bilden) Association, andererseits die Moleküle in Ionen zerfallen, z. B. die H_2O -Moleküle in H^+ und OH^- -Ionen, nach der Reaktionsgleichung:



Für jede solche mögliche Reaktion muß das Massenwirkungsgesetz gelten. Im Beispiele der eben genannten Dissoziation haben wir etwa folgende Daten:



wobei $n_1' = n_2'$ ist. Die Konzentrationen der gesättigten Molekülatome werden demgemäß:

$$\begin{array}{ll} H_2O\text{-Konzentration } h_1' &= \frac{n_1'}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}, \\ \tilde{H} & \quad \quad \quad h_2' = \frac{n_1'}{n_2 + n_1' + n_2'}, \\ HO & \quad \quad \quad h_3' = \frac{n_1'}{n_2 + n_2' + n_1'}. \end{array}$$

Ferner ist nach der obigen Reaktionsgleichung:

$$\begin{array}{ll} v_1' = -1 & \text{1 Mol } H_2O \text{ dissoziiert,} \\ v_2' = v_3' = +1 & \text{Bildung von je 1 Mol } \tilde{H} \text{ und } H^+. \end{array}$$

Demgemäß lautet das Massenwirkungsgesetz (74) die Aussage:

$$\frac{h_2' h_3'}{h_1'} = K_2(T, p),$$

oder, da $n_2' = n_3'$ bzw. $h_2' = h_3'$ ist, einfacher:

$$(74) \quad \frac{h_2'^2}{h_1'} = K_2(T, p).$$

Da nun das Dissoziationsgrad, d. h. das Verhältnis der Zahl der dissoziierten Mole zur Gesamtzahl, durch elektrische Messungen (Leit-

schonheit) bestimmen kann, es läßt sich hier die obige Forderung der Thermodynamik, daß stets ein wenig auch kleiner Teil der Moleküle dissoziiert sei, durch Messung der Leitfähigkeit reinen Wassers prüfen, was z. B. von Kohlrausch und Heydweiller geschehen ist. In der Tat hat sich herausgestellt, daß auch ultra-reines Wasser eine wenig auch sehr kleine Leitfähigkeit besitzt. Auch quantitativ hat sich die thermodynamische Forderung bestätigt, indem die Temperaturabhängigkeit der Größe $K_1(T, p)$ in Übr. (16) vollkommen der Forderung der Theorie entspricht.

Historisch sei noch bemerkt, daß das erste exakte Beispiel für das Massenwirkungsgesetz in flüssigen Systemen von Berthelot und Pécou de St. Gilles bei der Esterbildung nach der Formel



gefunden wurde.¹⁾

Ist Übr. (16) des Massenwirkungsgesetzes auch auf den Fall der Aggregatzustandsänderung einer einheitlichen Substanz (Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren usw.) an, wie wir — von etwas anderem Standpunkte aus, aber im wesentlichen identisch — schon in Kap. 66 angegeben haben. In diesem Falle haben wir eine flüssigkeits Komponente ($\alpha = 1$) in zwei Phasen $\beta = \beta_1$, so daß gemäß der Phasenregel alles von T allein abhängt, für Konzentrationen k_1' eines der flüssigen Wassers und k_1'' des dampfförmigen sind beide gleich 1; wir haben es eben mit dem Grenzfalle un-mittelbar Vorhandensein zu tun, da nur Lösungsmittelmoleküle vorhanden sind. Ferner ist $\nu_1' = -1$ und $\nu_1'' = +1$ (1 Mol flüssiges H_2O verdampft, 1 Mol Dampf bildet sich). Demgemäß wird die linke Seite der Übr. (16) der Aggregatzustands Form des Massenwirkungsgesetzes, so Null, und wir finden die Gleichgewichtsbedingung:

$$(17) \quad 0 = -\Phi_1' + \Phi_1'' = \log K_1(T, p),$$

d. h. einen Spezialfall unserer alten Regel, daß die spezifischen Potentiale jeder Komponente in allen Phasen gleich sein müssen. Da $(\Phi_1'' - \Phi_1')$ nach der allgemeinen Theorie nur von T und p abhängt, so stellt (17) eine Relation zwischen dem Dampfdruck p und der Verdampfungstemperatur T dar, d. h. die Verdampfungskurve in der T - p -Ebene. Auch quantitativ haben wir unsere alten Resultate wieder, nämlich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung. Denn bilden wir das vollständige Differential von $\log K_1(T, p)$, so verschwindet dies nach (17):

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \log K}{\partial p} \right)_T dp = 0.$$

Benutzt man dazu die Gleichungen (24) und (25), so folgt sofort:

$$\frac{d}{dT} dT - \frac{dP}{dp} dp = 0,$$

¹⁾ Vgl. dazu etwa: W. Berthelot, *Leçons de therm. chimie*, pag. 145 ff., 1912.

gibt:

$$L = T \frac{d\sigma}{dT} dT,$$

d. h. die Clausius-Clapeyronsche Gleichung, die hier auf Flüssigkeiten (s. natürlich ist (94) bzw. (95) viel allgemeiner; wir können z. B. auch den Fall behandeln, daß der betrachtete Stoff in der einen Phase ein anderes Molekulargewicht hat (z. B. Schmelze von Ascorbinsäure) u. s. w. der andern.

In dem Falle, daß neben den flüssigen Phasen der Lösungen auch feste Phasen (z. B. Bodenkörper) vorhanden sind, treten die Erwärmungen der Kr. 66 wieder in Kraft. Auch in diesen heterogenen Systemen ist das Massenwirkungsgesetz, wenn nur die Konzentrationen der festen Körper als konstant (als gegebenes T und p) betrachtet werden. Wegen der Einseitigkeit muß hier auf die Löslichkeit der Überwiegend zu sehen werden.

22. Siedepunktsenkung, Gefrierpunktsenkung, Dampfspannung und osmotischer Druck verdünnter Lösungen.

Wir wollen jetzt dann abspielen, die im vorigen Kapitel gewonnenen Resultate über Siede- und Gefrierpunktsenkung, Dampfspannung und osmotischen Druck von Lösungen im Lichte unserer neuen verfeinerten Podformstellung — siehe dafür S. 69 — zu ergänzen.

Wir betrachten also wieder den Fall der Lösung eines nichtflüchtigen Salzes, die mit einer Phase fest oder dampffähig, der reinen Lösungsmittels im Gleichgewichte steht. Der untere Index 1 bezieht sich, wie immer, auf das Lösungsmittel, der obere Index 2 auf den gelösten Stoff. Ein solches System bedeutet die flüssige Lösung, und Abkürzung für fest bzw. gasförmige Phase der reinen Lösungsmittels.

Wir haben dann im allgemeinen vier Massen zu berücksichtigen: M_1' , M_1'' , M_2' , M_2'' , von denen nach der obigen Voraussetzung $M_2'' = 0$ ist. Folgendes sind:

$$(72) \quad \begin{cases} M_1 = M_1' + M_1'' \\ M_2 = M_2' \end{cases}$$

konstant, da natürlich die Massen des Lösungsmittels (M_1) und des gelösten Stoffes (M_2) sich nicht ändern können. Also:

$$(73) \quad \begin{cases} \delta M_1' + \delta M_1'' = 0, \\ \delta M_2' = \delta M_2'' = 0. \end{cases}$$

Den Massen M_i' entsprechen folgende Molzahlen n_i' :

$$(74) \quad \begin{cases} M_1' = m_1 n_1' \\ M_1'' = m_1 n_1'' \\ M_2' = m_2 n_2' \\ M_2'' = 0_2' = m_2 n_2'' \end{cases}$$

Für das reine Lösungsmittel (d. h. $n_2' = 0$) wurde natürlich wieder die Bedingung (87) folgend:

$$(87) \quad 0 = \log K_1(T_p, p).$$

Darin haben wir jetzt zur genaueren Unterscheidung T_p schreiben müssen, weil im reinen Lösungsmittel ($n_2' = 0$) zu dem nämlichen Drucke p eine andere Umwandlungstemperatur T_p gehört als in der Lösung ($n_2' > 0$). Letztere Temperatur werde, wie früher, T genannt.

Durch Substitution der Gl. (87) von (86) ergibt sich:

$$\log K_1(T, p) = \log K_1(T_p, p) = \frac{r_1'}{T_p},$$

oder, nach Taylor entwickelt:

$$\left(\frac{d \log K_1}{dT} \right)_{T=T_p, p} (T - T_p) = \frac{r_1'}{T_p}.$$

Setzen wir darin nach (74) den Wert für $\left(\frac{d \log K_1}{dT} \right)_{T=T_p, p}$ ein, so folgt:

$$\frac{h}{RT_p^2} (T - T_p) = \frac{r_1'}{T_p},$$

oder

$$(88) \quad T - T_p = \left(\frac{r_1'}{n_1'} \right) \frac{RT_p^2}{h}.$$

Erinnern wir uns nun, daß wir in Gl. (86) der V. Krichle auf pag. 315 eine etwas andere Definition der Konzentration der Lösung benutzt haben, nämlich:

$$k = \frac{N_2'}{M_1'} = \frac{\text{Masse des gelösten Stoffes}}{\text{Masse des Lösungsmittels}}.$$

Hier ist nun nach (88) für diese Konzentration k zu setzen:

$$(89) \quad T = \frac{n_1' r_1'}{n_2' n_1'},$$

und (88) kann geschrieben werden:

$$(90) \quad T - T_p = \frac{n_1'}{n_2'} \cdot \frac{RT_p^2}{h} k.$$

Betrachtet man hier, daß L die Verdampfungswärme, Schmelzwärme pro Mol ist, also mit h diejenigen pro Gramm, durch die Gleichung zusammenhängt:

$$L = m_2 h,$$

so können wir (90) auch in die Form bringen:

$$(91) \quad T - T_p = \frac{RT_p^2}{m_2 L} k.$$

Diese kommt von van't Hoff abgeleitete Gleichung enthält die experimentell von Raoult gefundenen Gesetze der Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktniedrigung:

Die Temperaturänderung ist der Konzentration proportional, und bei demselben Lösungsmittel dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes umgekehrt proportional.¹²

Damit werden die bekannten, von Beckmann angegebenen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts durch Bestimmung der Veränderung des Siede- bzw. Gefrierpunktes.

Wir wollen für Wasser die numerische Berechnung durchföhren. Setzt man für k den Wert aus (93) ein, so folgt statt (91):

$$T - T_0 = \frac{RT_0'}{(\alpha_0)} \cdot \frac{n_1 n_1'}{n_1' n_1'} = \frac{RT_0'}{(\alpha_0 n_1' n_1')} n_1'.$$

Im n_1' ist offenbar die Menge M_1' des Lösungsmittels, die wir, dem allgemeinen Gesetze folgend, zu 1000 Gramm annehmen wollen. Die Verdampfungswärme l des Wassers ist 539 cal bei $T = 373$ Grad abs., die Schmelzwärme gleich -80 cal bei $T = 273$ Grad abs. Also finden wir, wenn wir noch k in $\left(\frac{\text{cal}}{\text{grad}}$) ausdrücken:

$$(94) \quad \text{Siedepunkt-erhöhung:} \quad T - T_0 = \frac{R T_0'}{1000 \cdot 539} n_1' = + 0,002 n_1',$$

$$(95) \quad \text{Gefrierpunkt-niedrigung:} \quad T - T_0 = - \frac{R T_0'}{1000 \cdot 80} n_1' = - 1,86 n_1'.$$

Mit anderen Stoffen geht (n_1', n_2', \dots) , so treten an Stelle von (94) und (95):

$$(96a) \quad T - T_0 = + 0,002 (n_1' + n_2' + \dots),$$

$$(96b) \quad T - T_0 = - 1,86 (n_1' + n_2' + \dots).$$

Kehren wir jetzt zur allgemeinen Formel (91) zurück. Daß die Temperaturänderung proportional der Konzentration k ist, hatten wir schon früher in Nr. 82 des V. Kapitels, in Gl. (91) auf pag. 339 abgeleitet, doch nur deshalb der Proportionalitätsfaktor unbekannt gelassen. Wir finden durch:

$$(97) \quad T - T_0 = \frac{T_0'}{f} \varphi k,$$

wobei die nämliche Größe φ auch bei der Dampfspannungsänderung sowie bei dem osmotischen Druck auftritt. Der Vergleich von (91) mit der oben Formel (97) erlaubt nun, diese Größe φ zu bestimmen, und liefert damit auch für die Dampfspannung einer Lösung und ihren osmotischen Druck völlig bestimmte Werte. Wir finden:

$$(98) \quad \varphi = \frac{R}{\alpha_0},$$

und folglich für die relative Dampfspannungsänderung nach Gl. (179) des V. Kapitels auf pag. 339:

$$(99) \quad \frac{p - p_0}{p} = - \frac{m}{M} \cdot \frac{R}{\alpha_0} k = - \frac{n_2'}{n_1'}.$$

wirde für den osmotischen Druck nach (1) (20) des V. Kapitels auf pag. 364:

$$(21) \quad P = \frac{RT}{v_1} \cdot \frac{R}{v_2} = \frac{RT}{(v_1 v_2 / v_{12})} \cdot v_2' = \frac{RT}{V} \cdot v_2',$$

da $(v_1 v_2 / v_{12})$ sehr ungenauert gleich dem Volumen V der Lösung ist.

In beiden Gl. (20) und (21) ist vorausgesetzt, daß nur ein Stoff gelöst ist. Sind es mehrere, so treten an die Stelle der letzten genannten Gleichungen die folgenden:

$$(22) \quad \frac{P}{P^0} = \frac{v_1' + v_2' + \dots}{v_1} = \frac{1}{v_1} \sum_{i=1}^n v_i',$$

$$(23) \quad P = \frac{RT}{V} (v_2' + v_3' + \dots) = \frac{RT}{V} \sum_{i=2}^n v_i'.$$

Beide Formeln sind zuerst von van't Hoff auf andere Weise abgeleitet worden. Besonders letztere leitet sich ab aus der „Zustandsgleichung“ des osmotischen Druckes. Man erkennt, z. B. durch Vergleich mit Gl. (9) dieses Kapitels, daß (23) genau dieselbe Form hat, wie die ideale Gasgleichung. Aber ist ein Resultat von fundamentaler Bedeutung. Denn es zeigt, daß man sich die Vorstellung bilden kann, daß die Moleküle einer verdünnten Lösung sich genau so verhalten wie diejenigen eines idealen Gases, wobei das Volumen V der Lösung die Stelle des Gasvolumens vertritt. Man erkennt auch leicht, daß die Diskontinuität von der Addition der Partialdrücke gilt. Denn wir können (23) schreiben:

$$P = p_2 + p_3 + \dots = \sum_{i=2}^n p_i,$$

wo p_i definiert ist durch:

$$p_i = \frac{RT}{V} \cdot v_i', \quad (i = 2, 3, \dots, n).$$

Der osmotische Druck einer Lösung ist also gleich der Summe der osmotischen Partialdrücke der einzelnen gelösten Stoffe.

Die obigen Resultate pflegen meistens durch Benutzung kinetischer Betrachtungen abgeleitet zu werden. Es ist deshalb besonders bemerkenswert, daß die hier benutzte Plancksche Methode denselben Ergebnisse zeigt, ohne im geringsten auf solche speziellen Vorstellungen zurückzugreifen.

76. Der Verteilungskoeffizient von Merial.

Von den mannigfachen Anwendungen der Gleichungen (20) und (21) wollen wir nur noch einen Fall behandeln, der für die chemische Lebensforschung von Bedeutung ist, nämlich die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei ungemischten, sich nicht mischenden Lösungsmitteln. Es ist klar, daß nur bei ganz bestimmter Konzentration beider Lösungen

Daraus folgen in Verbindung mit (101) folgende Werte für die Verteilungen der Mischungen:

$$\begin{aligned} m_1' &= m_1'' = m_1' \cdot m_2'' = m_1'' \cdot m_2' \\ m_1' m_2' + m_1'' m_2'' &= 0, \end{aligned}$$

oder, ähnliche Gleichungen mit dem Faktor k zum Übergang zu den Zahlen v_i' multipliziert:

$$(104) \quad \begin{cases} v_1' = v_1'' = v_1' \cdot v_2'' = v_1'' \cdot v_2' \\ v_1' v_2' + v_1'' v_2'' = 0. \end{cases}$$

Unter diesen Bedingungen erhalten wir aus (11) die Gleichgewichtsbedingung für unsere beiden Lösungen:

$$(105) \quad k_1' v_1' \cdot k_2'' v_2'' = K_1(T, p).$$

Lassen wir nun 1 Mol gelösten Stoffes aus dem ersten Lösungsmittel in das zweite überströmen, so ist $v_1'' = -1$ und folglich nach (104) $v_2'' = \frac{m_1'}{m_2'}$, so daß die Bedingung (105) sich folgendermaßen verhält:

$$(106) \quad \frac{k_1'}{v_2'} = K_1(T, p).$$

Diese Gleichung enthält die Lösung des gesamten Problems ganz allgemein: Eine bestimmte Funktion der Konzentrationen der gelösten Stoffe hat bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p einen bestimmten konstanten Wert; (106) stellt, wie ja auch aus der Ableitung hervorgeht, in gewisser Hinsicht eine Verteilungsgleichung dar, nämlich eine Verteilungsgleichung für eine Phase der.

Besonders einfach wird die Gleichung (106), die als „Verteilungsgesetz“ bezeichnet und von Nernst thermodynamisch begründet werden ist, wenn die Mischungsverhältnisse m_1' und m_2' in beiden Lösungen gleich sind. Dann ist nämlich:

$$(107) \quad \frac{k_1'}{k_2'} = K_1(T, p),$$

d. h. das Verhältnis der Konzentrationen der gelösten Stoffe in beiden Lösungen hat einen konstanten Wert bei festem T und p , der als „Verteilungskoeffizient“ bezeichnet wird.

Es versteht sich dabei, daß es sich keineswegs immer um flüssige Lösungsmittel zu handeln braucht; der Verteilungskoeffizient gilt ebenso zwischen zwei gasförmigen und zwei festen Lösungen, ja auch zwischen zwei Lösungen desselben gelösten Stoffes in verschiedenen Aggregatzuständen.

In der chemischen Literatur werden bei Untersuchungen über den Verteilungskoeffizienten die Konzentrationen anders definiert, nämlich als das Verhältnis der Masse des gelösten Stoffes zum Volumen der Lösung, d. h. als die Masse des gelösten Stoffes in der Volumeneinheit der Lösung. Diese

„gemessene“ Volumenkonzentrationen¹⁾, die mit unseren Konzentrationen P , in einfacher Beziehung stehen, wollen wir durch horizontale Striche von Zahlen unterscheiden, also allgemein \overline{K}_2 schreiben. Natürlich gilt auch für diese Volumenkonzentrationen der Satz, daß ihr Verhältnis zu Gleichgewichtskonstante ist; selbstverständlich ist die Konstante K aber wieder die gleiche. Wir können jetzt also statt (107) schreiben:

$$(107a) \quad \frac{\overline{K}_2}{\overline{K}_1} = K_s(T, p).$$

Als Beispiel möge die Verteilung von H_2O_2 (Wasserstoffperoxyd) zwischen Äther (1. Lösungsmittel) und Wasser (2. Lösungsmittel) dienen. Culverton fand folgende Zahlen, wobei die Volumenkonzentrationen in Milliliter pro Liter angegeben sind.

\overline{K}_1	\overline{K}_2	K_s
100,0	18,4	7,01
198,5	28,0	6,94
296,5	41,8	7,06
400,0	58,0	7,06
475,0	68,5	7,09
555,0	79,0	7,04

Man sieht die vollkommenste Konstanz des Verteilungskoeffizienten.

Es möge nun noch kurz die Bedeutung des Verteilungskoeffizienten für die Praxis des Laboratoriums erläutert werden²⁾: In 1 Liter wässrige Lösung seien $N = 100$ Gramm einer Substanz gelöst, die möglichst vollständig in 1 Liter Äther übergeführt werden sollen. Der Verteilungskoeffizient Äther:Wasser sei gleich 2. Bringt man das ganze Liter Äther mit der wässrigen Lösung zusammen und „schüttelt“ zur schnellen Erreichung des Gleichgewichts, so tritt eine ganz bestimmte Menge von Gramm der gelösten Stoffe in den Äther ein, die wir mit x bezeichnen wollen. Dann bleiben $(N - x)$ in der wässrigen Lösung zurück und die Volumenkonzentrationen werden beziehungsweise:

$$\overline{K}_1 = \frac{N-x}{1000}, \quad \overline{K}_2 = \frac{x}{1000},$$

so daß nach dem Verteilungssatz wird:

$$\frac{\overline{K}_2}{\overline{K}_1} = \frac{1}{2},$$

oder:

$$N - x = \frac{x}{2}, \quad \text{d. h.} \quad x = \frac{2}{3} N.$$

Es gehen demnach 66,66 ... Gramm durch das „Schütteln“ in den Äther über. Man kann aber, gemäß dem Verteilungssatz, weit größere Aus-

¹⁾ Vgl. die Monographie von W. Baur, *Der Verteilungskoeffizient*, L. d. Chem. Abh. u. Abh. techn. Fortsch. 26, Stuttgart 1930, bei F. Vieweg.

beiden verdünnen, wenn man die verdünnte Lösung nachher mit kleinen Mengen Äther „verdringt“, z. B. zweimal mit je 200 ccm. Dann stellt sich die Sache folgendermaßen: Beim ersten Schütteln gehen wieder x Gramm über, so daß die Konzentrationen werden:

$$C_1' = \frac{x}{200}, \quad C_2' = \frac{x}{200},$$

also ist nach dem Verteilungssatz:

$$\frac{x}{2} = \frac{x}{x} = 1, \quad \text{also} \quad x = \frac{x}{1},$$

d. h. beim ersten Schütteln gehen 20 Gramm des gelösten Stoffes in den Äther über, es bleiben 20 Gramm im Wasser zurück. Verteilt man dies nun zweiten Mal mit 200 ccm reiner Äther, so geht wieder die Hälfte, also 10 Gramm, in Äther über, so daß insgesamt in Äther abgegangen sind 30 Gramm, gegen 60,86 Gramm beim vorigen Versuch. Der Versuch kann sich natürlich weiter verfolgen; offenbar muß dabei mit je 100 ccm Äther, so beträgt die Ausbeute 90,93 Gramm. 100 Prozent diese Angaben durchaus bestätigt; man schüttelt eine Lösung immer mehrere Male mit kleinen Mengen des zweiten Lösungsmittels aus, das schließlich so gewaschen wird, daß der Verteilungskoeffizient gegen das erste ungefähr groß ist.

Wie erwähnt, treten kompliziertere Verhältnisse auch (106) auf, wenn das Molekulargewicht der gelösten Stoffe in beiden Lösungsmitteln nicht dasselbe ist. Auch hier hat sich der Verteilungssatz vollkommen bewährt.

Vergleichen detailliertere Angaben mit der Lenz und die stöchiometrische Analyse von W. Herz versehen, in der sich auch die recht vollständige Zusammenfassung von experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten befindet.

Siebentes Kapitel.

Die chemische Affinität und das Wärmetheorem von Nernst.

74. Das Problem der chemischen Affinität.

Eine der beiden Hauptstützen der Thermodynamik ist in der letzten Zeit Jahrzehnten ein weiterer Satz gewesen, den man Nernst verdankt. Dieses Erkenntnis hängt eng zusammen mit einer lange Zeit viel umstrittenen Frage, nämlich der nach einem Maße der chemischen Affinität. Da diese Frage, auch abgesehen vom Nernstschen Wärmetheorem ein erhebliches thermodynamisches Interesse besitzt, wollen wir etwas näher darauf eingehen und dann die Formulierung des Nernstschen Theorems daraus ableiten. So ist auch die historische Entwicklung der Erkenntnis dieser neuen Wärmenisse gegeben.

Was qualitativ bedeutet „chemische Affinität“ die mehr oder minder große „Verwandtschaft“, d. h. das mehr oder minder große Bestreben von zwei Stoffen, eine Verbindung einzugehen. Mit diesem vagen Begriffe jedoch ist der exakten Wissenschaft wenig gedient; man muß vielmehr versuchen, ein quantitatives Maß für die Affinität zu finden. Man könnte z. B. dazu denken, den chemischen Koeffizienten zweier Stoffe, die eine Verbindung unter dem Einfluß einer Affinitätskraft eingehen wollen, durch eine passende äußere Kraft das Gleichgewicht zu halten. Diese äußere Kraft, die dann das Zustandekommen der Verbindung gerade verhindert würde, könnte man als Maß der Affinität nehmen. Indessen ist dieser einfache Weg im allgemeinen nicht gangbar, und die Wissenschaft hat zuerst einen ähnlichen Umweg eingeschlagen, bevor eine befriedigende Lösung des Problems van't Hoff's im Jahre 1880 gelang.

Läßt man eine Reaktion in der Bertholletschen Bombe, d. h. einer kalten Arbeitsleitung vor sich gehen, so ist nach dem ersten Hauptsatze die Abnahme der inneren Energie $U_1 - U_2 = -Q = +Q'$, d. h. gleich der Wärmetönung des Prozesses. Von dem Gedanken ausgehend, daß, je größer die chemischen Kräfte, desto größer auch die Arbeitsleistung sein würde, haben J. Thomsen und W. Berthelot in den Jahren 1854 und 1868 das Prinzip ausgesprochen, daß die Wärmetönung eines (ohne Volumenveränderung) verlaufenden Prozesses ein Maß für die Affinität der dabei sich umsetzenden Stoffe sei.

* *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft* 1867, 3. 177 ff.

Es erscheint diese Definition zunächst klangl, als an ungenügend erreicht zu sein bei näherer Prüfung.

Denn man sollte doch annehmen, daß, wenn eine Reaktion wirklich abläuft, dann eben die chemischen Kräfte Arbeit leisten, d. h. eine positive Wärmeerzeugung $Q' > 0$ erfüllt, d. h. man sollte erwarten, daß jede von selbst eintretende chemische Reaktion ein exothermer Prozeß wäre.

Das ist nun in der Tat sehr häufig und namentlich bei hohen Temperaturen der Fall, aber keineswegs ausschließlich, es gibt vielmehr auch Reaktionen, die endotherm, d. h. mit negativer Wärmeerzeugung verlaufen. Als Beispiel dafür kann jede Reaktion dienen, die zu einem Gleichgewichtsstande führt, wie wir solche im vorhergehenden Kapitel beim Konzentrationsgewinn besprochen haben; geht eine solche in dem einen Sinne mit positiver Wärmeerzeugung vor sich, so ist die beim umgekehrten Verlaufe endotherm.

Wollte man nun die Thomson-Berthelot'sche Definition anwenden — was an sich durchaus möglich wäre —, so müßte man entweder annehmen, daß bei endothermen Reaktionen die Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet wird, was nicht gut an der Darstellung paßt, daß bei einer von selbst eintretenden Verbindung „Verwandtschaftskräfte“ sich betätigen, oder man müßte in jedem Falle annehmen, daß dies eintreife. Beides führt zu unbefriedigenden, weil künstlichen Konstruktionen.

Daher hat van't Hoff folgenden Vorschlag gemacht: Man führt die Reaktion isotherm auf einem beliebigem reversiblen Wege durch. Dann ist die Abnahme der freien Energie F genau gleich der maximalen Arbeit A_m , die durch den Prozeß gewonnen werden kann. Sie hängt immer nur von Anfangs- und Endzustand ab, ist also charakteristisch für die Reaktion. Diese bei einer Reaktion maximal zu gewinnende Arbeit (zwar pro Mol, pro Moleküleinheit, pro Konzentrationsseinheit oder dergl. berechnet), abzüglich der von den äußeren Kräften bei etwaiger Volumenänderung geleisteten Arbeit, soll als Maß für die Affinität genommen werden.

Das kommt offenbar darauf hinaus, die Affinität nicht durch die Abnahme der inneren Energie U , sondern durch die der freien Energie F zu messen.

Wenn diese Definition angenommen wird, so ist der Zusammenhang zwischen letzterer und der Wärmeerzeugung Q' sofort gegeben. Bezeichnen wir die Affinität (gleich maximaler Arbeit) in Joule einfach durch A' (bzw. wenn auf die Moleküleinheit bezogen, durch a'), so haben wir die bereits in Gl. (98) des dritten Kapitels auf pag. 176 formulierte Gleichung:

$$(1) \quad A' = (U_1 - U_2) + T \left\{ \frac{\partial A'}{\partial T} \right\}_r,$$

oder, wenn man für $C_p = C_v$ die Wärmestromung (bei konstantem Volumen) Q' einsetzt, so erhalten wir die in der chemischen Literatur übliche Schreibweise der sogenannten Helmholtzschen Gleichung:

$$(2) \quad A' = Q' + T \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_p.$$

Es geht aus der Formel hervor, daß Q' und A' im allgemeinen voneinander verschieden sind, da im allgemeinen $\left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_p \neq 0$ sein wird, und zwar kann $A' > Q'$ und $A' < Q'$ sein. Gleichheit von A' und Q' kann, abgesehen von eingekippten Stoffen, nur eintreten, wenn A' von der Temperatur unabhängig ist. Beim absoluten Nullpunkte wird besser ebenfalls $A' = Q'$ sein, wenn nicht $\left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_p$ von erster oder höherer Ordnung unendlich wird. Man kann insbesondere aus der Gl. (2) die Möglichkeit daher ableiten, daß bei negativem Q' (endothermer Prozeß) $A' > 0$ ausfällt, wie es unserer Vorstellung entspricht, daß die chemischen Kräfte, auch bei endothermen Reaktionen, Arbeit leisten.

Gl. (2) bildet die Differentialgleichung für die Affinität A' , deren Integration bis zu einem gewissen Grade die Bestimmung von A' gestattet; allerdings tritt dabei stets eine unbekannte Integrationskonstante auf. Wir werden auf diese Frage noch eingehend zurückkommen.

Bezieht wollen wir uns an einigen Beispielen die van't Hoffsche Definition klar machen.

Fragen wir z. B. nach der Affinität, mit der ein Mol rhombischen Schwefels sich bei der Temperatur T in monoklinen Schwefel umwandelt. Zu diesem Zwecke müssen wir auf einem verschalteten Wege rhombischen in monoklinen Schwefel umwandeln. Dies kann folgendermaßen geschehen: Bei der Temperatur T hat S_8 den Sublimationsdruck p_{sub} . Indem wir nun reversibel Wärme zuführen, sublimieren wir den rhombischen Schwefel, d. h. führen ihn in Schwefeldampf vom Druck p_{sub} über. Dabei wird die Arbeit $p_{\text{sub}} V' = A_1'$ gewonnen, wo V' das Volumen von ein Mol Schwefeldampf von der Temperatur T und dem Druck p_{sub} ist. Nach der Gasequation ist also $A_1' = RT$. Nunmehr dehnen wir den Schwefeldampf isotherm und reversibel aus, bis der Druck den Wert p_{mon} , d. h. den Sublimationsdruck monoklinen Schwefels erreicht hat. Dabei wird die Arbeit gewonnen:

$$A_2' = \int_{p_{\text{sub}}}^{p_{\text{mon}}} p' dV' = -RT \int_{p_{\text{sub}}}^{p_{\text{mon}}} \frac{dp'}{p'} = +RT \log \frac{p_{\text{sub}}}{p_{\text{mon}}},$$

wobei natürlich wieder die Gasequation der Gaselemente angewendet ist. Endlich kondensieren wir unter dem konstanten Sublimationsdrucke p_{mon} den Schwefeldampf zu monoklinen Schwefel, wobei, da jetzt Kompression erfolgt, die Arbeit $A_3' = -p_{\text{mon}} V' = -RT$ gewonnen wird. Jetzt haben wir den verlangten Endzustand erreicht; das Mol rhombischen Schwefels

ist bei der vorgeschriebenen Temperatur in monoklinen Schmelz verwandelt worden. Dabei ist allerdings eine kleine Volumänderung zurückgeblieben, da rhombischer Schmelz eine andere Dichte hat als monokliner. Doch ist diese Differenz so geringfügig, daß wir die Arbeitsleistung, die zur Realisation dieser Volumänderung aufzuwenden wäre, vernachlässigen dürfen. Insgesamt ist also die Arbeit gewonnen worden:

$$A' = A_1' + A_2' + A_3' = RT + RT \log \frac{p_{\text{rh}}}{p_{\text{mon}}} - RT - RT \log \frac{p_{\text{rh}}}{p_{\text{mon}}},$$

Mithin ist die Affinität pro Mol Schmelz für die Umwandlung rhombisch \rightarrow monoklin:

$$(9) \quad A' = RT \log \frac{p_{\text{rh}}}{p_{\text{mon}}} ;$$

für die Masseneinheit berechnet sich, wenn n das Molekulargewicht des Schmelzes ist:

$$(10) \quad a' = \frac{RT}{n} \log \frac{p_{\text{rh}}}{p_{\text{mon}}} .$$

Die hier geschilderte Methode wäre beim Schmelz nicht auszuführen, da bei den in Betracht kommenden Temperaturen die Differenz der Sublimationsdrücke so klein ist, um gemessen zu werden. In solchen Fällen kann man sich aber der veränderten Methode bedienen, die betreffendes Stoffe (hier die beiden Schmelzmodifikationen) reversibel in einem Lösungsmittel zu lösen und den osmotischen Druck zur Berechnung der maximalen Arbeit in der üblichen Weise zu verwenden, wie wir hier den Sublimationsdruck benutzt haben. Die Rechnung verläuft genau wie oben und mag dem Leser obsolet erscheinen. Man sieht, wenn man die Sättigungskonzentrationen der beiden Schmelzmodifikationen mit k_{rh} und k_{mon} bezeichnet, den Gleichungen (1) bzw. (10) ganz analoge Formeln:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} A' = RT \log \left(\frac{k_{\text{rh}}}{k_{\text{mon}}} \right) , \\ \text{bzw. für die Masseneinheit:} \\ a' = \frac{RT}{n} \log \left(\frac{k_{\text{rh}}}{k_{\text{mon}}} \right) . \end{array} \right.$$

Auf diese Weise hat Brønstedt⁷⁾ die Umwandlungseffinität direkt bestimmen können. Aus (11) sieht man zunächst, daß eine unmittelbare Folge unserer Überlegung die ist, daß das Verhältnis der Sättigungskonzentrationen $\frac{k_{\text{rh}}}{k_{\text{mon}}}$ in allen Lösungsmitteln dasselbe sein muß, da die

⁷⁾ Unter Konzentration ist hier im Anschluß an den Gebrauch in der chemischen Literatur die Mittel der größten Stoffe in der Volumeneinheit des Lösungsmittels, z. B. in einem Liter, verstanden, also die sogenannte „Volumenkonzentration“, wie wir sie in Nr. 15 am Schluß eingeführt haben.

⁸⁾ Brønstedt, *Selbst. i. phys. Chem.* III, S. 371, 1928.

Affinität der Umwandlung selbstverständlich nicht von dem Lösungsmittel abhängen kann. In der Tat fand Boussolet u. B. bei 50° C:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{in Benzol:} & \frac{h}{h_0} = 1,27 \\ \text{in Äther:} & „ = 1,26 \\ \text{in Äthylacetat:} & „ = 1,26 \\ \text{in Alkohol:} & „ = 1,26 \end{array} \right\} \text{ im Mittel also: } 1,26.$$

Damach ist die Umwandlungsaflinität A' des rheinischen Schwefels bei 50° C (wobei die monokline Modifikation bekanntlich instabil ist) in Kalorien gemessen, d. h. $R = 1,98$ eilignad gesetzt, gleich:

$$A' = -1,26 (273 + 50) \log 1,26 = -144 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}.$$

Umgekehrt ist natürlich die Affinität des monoklinen Schwefels zur Umwandlung in rhomboedrischen gleich demselben Werte, nur mit dem Hinzeichen, also gleich $+144 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$. Da der Schwefel unter den genannten Bedingungen 4-atmig ist, ist sein Molekulargewicht gleich dem atomischen Atomgewicht gleich $32,06 \cdot 4 = 128,24$ anzunehmen. Daher ergibt sich für die Affinität pro Gramme der Werte:

$$A' = -1,126 \frac{\text{cal}}{\text{gram}}$$

bzw. mit dem umgekehrten Vorzeichen für die umgekehrte Reaktion. — Die Affinität ist, wie man aus der Formel (3) entnehmen kann, hier der Masse der sich umsetzenden Substanz proportional; setzt man etwa der Bruchteil d eines Mols zu, so würde die dabei zu gewinnende maximale Arbeit nach (3) den Wert

$$A' d = RT d \log \frac{p_h}{p_{\text{ges}}} = RT d \log \frac{h}{h_{\text{ges}}}$$

bedeuten. Dies ist richtig, weil wir daraus folgende Bemerkung knapsen können: Der hier angegebene Arbeitsausdruck ist von der Form $Q dq$, den wir aus der Mechanik her kennen; q ist dabei irgendeine Koordinate des Systems im allgemeinen Sinne von Lagrange, Q demgemäß die zugehörige allgemeine Kraftkomponente. Man scheint daraus, daß die Affinität A' eine Kraft im Sinne des allgemeinen Lagrange'schen Begriffes ist, wenn wir die Menge d der umgesetzten Substanz als Koordinate nehmen, wie wir es z. B. beim Studium der Verdampfung in Nr. 30 getan haben. Es ist daher ungenau, A' abkürzend als „Arbeit“ zu bezeichnen; es ist eine Arbeit pro Mol oder Molekulargewicht oder pro Konzentrationsinheit usw., was aber bekanntlich im Gegensatz zur Auffassung desselben als allgemeine Kraftkomponente steht. Diese seltliche Bemerkung, die wir hier an ein spezielles Beispiel geknüpft haben, gilt, wie man leicht sieht, für alle Fälle.

Aus den gewonnenen Ausdrücken (2) bzw. (2a) für die Affinität des Schmelzes bezüglich der Umwandlung des rhomboedrischen in die monokline Phase können wir noch weitere Schlüsse ziehen, die sich ebenen, wie die letzte Bemerkung, für alle übrigen Fälle paarsweise verknüpfen lassen.

Nach unserem Darlegungen ist rhomboedrischer Schwefel bei der absoluten Temperatur $238 + 50,3^\circ = 288,3^\circ$ ab. im Gleichgewicht mit monoklinem: bei dieser Temperatur ist $p_R = p_{\text{mon}}$ (und $k_R = k_{\text{mon}}$), also nach (4) oder (5a) die Affinität A' gleich Null. Das ist genau das, was wir erwarten mochten: es besteht bei dieser Temperatur eben keine Tendenz zur Umwandlung. Unterhalb dieser Temperatur ist die rhomboedrische Modifikation stabil, d. h. monokliner Schwefel wird sich unter dem Einfluß der chemischen Affinitätskräfte von selbst in rhomboedrischen verwandeln, aber nicht umgekehrt; die Affinität der Umwandlung rhomboedrisch \rightarrow monoklin wird also negativ sein. Das entspricht dem Zustande, den man aus dem Schmelzdiagramm der Fig. 11 ablesen kann, daß p_R hier kleiner ist als p_{mon} . D. h. die stabile Modifikation hat den kleineren Dampfdruck und, nach (5b), die kleinere „Löslichkeit“, wenn diese durch die Sättigungskonzentrationen gemessen wird. Umgekehrt ist es bei Temperaturen, die höher sind als der Umwandlungspunkt: dort ist $p_R > p_{\text{mon}}$ und $k_R > k_{\text{mon}}$, also die Affinität größer als Null, d. h. bei Temperaturen oberhalb $288,3^\circ \text{C}$ wandelt sich rhomboedrischer Schwefel von selbst in monoklinen um.

Wie schon oben bemerkt, muß für jede Umwandlungstemperatur die Affinität gleich Null sein¹⁾ oberhalb und unterhalb hat sie entsprechende Vorzeichen.

Ein zweites Beispiel für die Berechnung der Affinität wollen wir an die Untersuchungen der Xrn. 56 und 57 des vorigen Kapitels anknüpfen, in dem wir Reaktionen idealer Gase untersucht haben. Es seien also in einem gegebenen Volumen verschiedene Gase von den gleichfalls willkürlich gegebenen Anfangskonzentrationen k_i vorhanden. Zwei Gas geben dann Reaktionen miteinander ab, und in dem nach dem Massenwirkungsgesetz stattfindenden Gleichgewichte seien die Konzentrationen k_i geworden, so daß wir wieder auf unsere alten Beziehungen zurückkommen. Hier benutzen wir nun die Gesamtenergie und die Gesamtentropie

¹⁾ Eigentlich ist an einem Umwandlungspunkte nicht die Affinität, d. h. die Differenz der freien Energien der beiden Phasen gleich Null, sondern nach der allgemeinen Darlegung des V. Kapitels (vgl. insbes. Nr. 56, 57, 58) die Differenz der äußeren-inneren Potentiale Φ . Nach Definition des letzteren haben wir $\Phi = E - \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} = - \frac{F}{T} + \frac{PV}{T}$, also für die Differenz an einem Umwandlungspunkte:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = - \frac{F_1 + PV_1}{T} + \frac{F_2 + PV_2}{T} = - \frac{F + P(V_1 - V_2)}{T} = 0. \text{ Es ist also } A' \text{ mit}$$

diesem gleich Null, wenn das Schmelzglied $p(T_1 - T_2)$ vernachlässigbar werden kann, was bei festen und flüssigen Stoffen praktisch immer der Fall ist.

²⁾ Hier ist unter Konzentrationen k_i wieder das Verhältnis der Molekül n_i zur Gesamtanzahl $\sum n_i = n$ verstanden, wie in Nr. 56 und folgenden.

kurzschreibl., also auch die freie Energie $F = U - TS$. Die Abnahme derselben bei einer Reaktion gibt also sofort die Affinität. In den alten Bearbeitungen haben wir nach Gl. (8) des vorhergehenden Kapitels auf pag. 295 für die Gesamtenergie:

$$(4) \quad U = \sum_i n_i (C_{v,i} T + u_i),$$

nach der Gl. (15) desselben Kapitels (pag. 295) für die Gesamtentropie:

$$(5) \quad S = \sum_i n_i C_{v,i} \log T - R \sum_i n_i \log p - R \sum_i n_i \log k_i + \sum_i n_i S_i.$$

Also folgt für die freie Energie der Gas Mischung vor der Reaktion:

$$(6) \quad F = \sum_i n_i (C_{v,i} T + u_i - C_{v,i} T \log T + RT \log p + RT \log k_i - TS_i).$$

Bei einer isotherm-isobaren Veränderung $k_{1,2}$ haben wir für $k_{1,2} F$:

$$k_{1,2} F = T \sum_i \delta n_i C_{v,i} - T \log T \sum_i C_{v,i} \delta n_i + RT \log p \sum_i \delta n_i \\ + RT \sum_i \delta n_i \log k_i + \sum_i \delta n_i u_i - T \sum_i \delta n_i S_i.$$

Wir wollen hier wieder, wie im vorigen Kapitel, durch Multiplikation der ganzen Gleichung mit einem geeigneten Faktor h von den Größen δn_i zu den Größen $n_i = h \delta n_i$ übergehen, wo die n_i die sich unterscheidenden Moleküle sind. Die linke Seite gibt dann die endliche Differenz $F_2 - F_1$ der freien Energie, wenn die gemischten Moleküle sich umgesetzt haben. Es finden wir:

$$F_2 - F_1 = RT \log p \sum_i n_i + RT \sum_i \log (k_i^2) + T \sum_i C_{v,i} n_i - T \log T \sum_i C_{v,i} n_i \\ + \sum_i (u_i - TS_i) n_i.$$

Mit den Abkürzungen (28) des vorigen Kapitels

$$\begin{aligned} \sum_i n_i &= r \\ \sum_i n_i C_{v,i} &= B C \\ \sum_i n_i k_i &= \sum_i n_i (B_i - C_{v,i} - R) = R \log B \\ \sum_i n_i u_i &= R A \end{aligned}$$

ergibt sich daraus:

$$F_2 - F_1 = - RT r - RT \left\{ -r \log p + \log B - \frac{A}{T} + C \log T \right\} \\ + RT \sum_i \log (k_i^2).$$

Darin ist nun nach (26) des vorigen Kapitels, d. h. nach dem Massenwirkungsgesetz, auf pag. 295:

$$\log B = \frac{A}{T} + C \log T - r \log p = \log K_e(T, p),$$

wo $K_e(T, p)$ die Gleichgewichtskonstante der betrachteten Reaktion ist. Also ist endlich:

$$(7) \quad F_2 - F_1 = - RT r - RT \log K_e(T, p) + RT \sum_i \log (k_i^2).$$

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei nochmals betont, daß $\log K_1$ keineswegs gleich $\sum \log (K_1^{(i)})$ ist, denn die K_1 sind nicht die Gleichgewichtskonzentrationen, für die diese Gleichung allerdings gelten würde, sondern der Ausgangskonzentrationen, denen Affinität bezüglich der betrachteten Reaktion beigelegt werden soll. Um aus (7) nun die Affinität zu berechnen, ist zu beachten, daß $RT \cdot 2.303$ bei der Reaktion gelöster Ionen selbst infolge Volumenveränderung konstant, die gemäß Definition der Affinität nicht in Rechnung zu setzen ist. Dergestalt ergibt sich A' gleich der noch übrig bleibenden Abnahme der freien Energie, d. h. wenn das alte Volumen wieder hergestellt wird:

$$(8) \quad A' = RT \log K_1 - RT \sum \log (K_1^{(i)}) .$$

Es ist nun zweckmäßig und üblich, ebenso wie es früher auf Mole oder auf Gramme bezogen, hier die Affinitäten regelmäßig auf den Fall zu beziehen, daß die Ausgangskonzentrationen K_1 sämtlich den Wert 1 haben, wodurch das zweite Glied in Formel (8) konstant⁷⁾ Dann wird es lauten:

$$(9) \quad A' = RT \log K_1 .$$

In den Gleichungen (8) und (9) kann man, was bereits bemerkt ist, statt der Konzentrationen K_1 bzw. $K_1^{(i)}$ die zugehörigen Partialdrücke p_1 bzw. $p_1^{(i)}$ einführen. Diese Partialdrücke hängen, wenn mit p der Gesamtdruck bezeichnet wird, folgendermaßen mit den Konzentrationen zusammen (siehe z. B. die Gleichungen (11) des VI. Kapitels auf pag. 205):

$$p_1 = p \cdot K_1 \\ p_1^{(i)} = p \cdot K_1^{(i)} .$$

Führt man dies in (8) bzw. (9) ein, so erhält man die entsprechenden Gleichungen, wo K_1 dieselbe Bedeutung wie in Gl. (14^a) des VI. Kapitels (pag. 205) hat:

$$(10a) \quad A' = RT \log K_p - RT \sum \log (p_1^{(i)}) ,$$

bzw., wenn sämtliche Ausgangspartialdrücke gleich 1 sind:

$$(10b) \quad A' = RT \log K_p .$$

Als Affinität schlechthin bezeichnen wir immer die auf die Einheit der Konzentrationen bzw. der Partialdrücke bezogenen Werte nach (9) oder (10b).

Durch diese Gleichungen hat gleichzeitig die Gleichgewichtskonstante eine zusätzliche physikalische Deutung erhalten. Nach beiden Gleichungen (9) ist es, wenn die Gleichgewichtskonstante bekannt ist, selbst möglich, die Affinität anzugeben, und zwar etwa in \log oder in Kalorien.

⁷⁾ Allerdings ist es in der Chemie üblich, auf die Einheit der Volumkonzentrationen zu beziehen (Molall im Liter), was natürlich im Prinzip gleichgültig ist.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß dieselben Formeln sich ergeben, wenn es sich um Reaktionen in verdünnten Lösungen handelt, dergleichen bei Reaktionen im heterogenen System mit Gasphase¹⁾ oder mit Lösungsphasen, wo ja auch das Massenwirkungsgesetz gilt.

76. Die Beziehung der elektrochemischen Kraft zur Affinität.

Es ist außerordentlich wichtige Methode, Affinitäten zu bestimmen, besteht darin, daß man die chemische Reaktion elektrische Arbeit leisten läßt, wie dies in dem galvanischen Elementen der Fall ist.

Taucht man z. B. metallisches Zink in eine Lösung von CuSO_4 , so geht Zn in Lösung und Cu scheidet sich auf dem Zink ab, d. h. geht aus der Lösung heraus. Es geht also unter dem Einflusse der Affinitätskräfte folgende Reaktion von selbst vor sich:



Dieser Vorgang ist durchaus irreversibel. Denn die ihm innewohnende Arbeitsfähigkeit wird nicht ausgenutzt, wenn man ihn so, wie beschreiben, vor sich gehen läßt. Aber wir können, indem wir uns in diesem Falle ein sogenanntes Daniell'sches Element (und allgemein galvanische Elemente, in denen die betrachtete Reaktionen vor sich gehen) zusammenbauen, diese Arbeit gewinnen, indem wir die stromende Elektricität Arbeit leisten lassen.

Heßen wir zunächst bei dem oben gewählten Beispiele²⁾

Das Schema eines Daniell-Elementes ist das folgende: Zn taucht in ZnSO_4 -Lösung, Cu in CuSO_4 -Lösung. Werden nun die benachbarten Enden der Metalle durch einen Metalldraht miteinander verbunden, so fließt in denselben ein elektrischer Strom von Cu zum Zn, und gleichzeitig geht Zn in Lösung, während eine chemisch äquivalente Menge Cu aus der Lösung sich an der Cu-Elektrode niederschlägt. D. h. es geht wirklich die Reaktion (11) vor sich:



Wir stellen uns nun die Aufgabe, die Affinität von Zn und CuSO_4 bezüglich dieser Reaktion (11) festzustellen. Schon nach dem bis jetzt Gesagten ist klar, daß dies gelingen muß, wenn wir das Element reversibel arbeiten lassen und die dabei geleistete Arbeit, die dann die maximal durch die Reaktion zu gewinnende ist, bestimmen können. Denn diese ist ja gleich der Affinität.

Welche Arbeit leistet nun ein Element, und unter welchen Bedingungen kann es reversibel gewonnen werden?

Wird das Element durch einen Schließungsbreht kurz geschlossen, so tritt in dem Stromkreise pro Sekunde die Wärmemenge $J^2 R$, also in der Zeit t die Menge

$$(12) \quad Q' = J^2 R t$$

¹⁾ Vgl. 29-30.

und, wo J die Stromstärke und

$$(12) \quad W = W_1 + W_2$$

die Summe des inneren Widerstandes W_1 und des äußeren W_2 ist. Im äußeren Schließungsstrom tritt daher die Wärmeabgabe

$$(13) \quad Q_2' = J^2 W_2 t$$

auf. Nennen wir die Potentialdifferenz an den Enden des geschlossenen Elements E , (der Index „ J “ soll auf „geschlossener“ deuten), so ist nach dem Ohmschen Gesetz

$$(14) \quad J W_2 = E_2,$$

so daß (13) geschrieben werden kann:

$$(15) \quad Q_2' = J E_2 t.$$

Darin ist nun $J t$ die gesamte Elektrizitätsmenge, die während der Zeit t durch irgendeinen Querschnitt hindurchgeleitet ist: nennen wir sie N , so ist

$$(16) \quad Q_2' = E_2 N$$

die elektrische Arbeit, die geleistet wird, wenn die Elektrizitätsmenge N vom positiven Pol zum negativen Pol des Elementes fließt, d. h. durch eine Leitung fließt, an deren Enden die Potentialdifferenz E herrscht.

Wann ist nun diese Arbeit die maximale, d. h. wann arbeitet das Element vorteilhaft?

Dam ist offenbar erforderlich, daß der gesamte Vorgang im Element rückgängig gemacht werden kann. Wir müssen also zunächst die Elektrizitätsmenge N , die bisher vom Pluspol zum Minuspol geflossen ist, umgekehrt vom negativen Pol zum positiven zurückschicken. Das kann einfach dadurch geschehen, daß wir zunächst von einer äußeren Stromquelle Strom in umgekehrter Richtung durch das Element werden, bis die gewünschte Quantität Elektrizität N transportiert ist.

Aber das ist nicht genug. Sondern es müssen dabei gleichzeitig die chemischen Änderungen rückgängig gemacht werden, d. h. etwa 1 Mol Cu in Lösung gehen und 1 Mol Zn aus der Lösung sich an der Kathode abscheiden, wobei sich gleichzeitig das Vorzeichen der Wärmetönung umkehren muß. Beim Daniell'schen Element findet diese umgekehrte Abcheidung bei Stromumkehr tatsächlich statt, beiweitem aber bei allen galvanischen Elementen. Elemente mit der genannten Eigenschaft des Daniell-Elementes nennt man daher auch „reversible“ Elemente. Ferner müssen wir, da die Erzeugung Peltz'scher Wärme ein irreversibler Vorgang ist, diese möglichst unterdrücken. Das kann nur dadurch geschehen, daß man sehr schwache, im Grenzfall unendlich schwache Ströme aus dem Element entleitet, so daß die Stromstärke, die je dem Quadrat der Stromstärke proportional ist, von höherer Ordnung verschwindet. Der Durchfluß einer bestimmten endlichen Elektrizitätsmenge N , sowie die Abcheidung von 1 Mol Cu usw. dauern dann freilich unendlich lange,

aber diese Eigenschaftlichkeit teilt unser Faß bekanntlich mit allen gasförmigen Körpern, und das bildet für die thermodynamischen Betrachtungen kein Hindernis.

Um wesentlich schwache Ströme zu erzielen, müssen wir den äußeren Widerstand wesentlich groß machen. Dabei steigt die Potentialdifferenz des geschlossenen Elementes E_0 nach dem Ohmschen Gesetz und nähert sich asymptotisch dem Werte E_0 , d. h. der Potentialdifferenz, die die Pole des Elementes im offenen Zustande aufweisen und die man die „elektromotorische Kraft“ des Elementes nennt. In diesem Falle hat also die äußere Arbeit den Maximalwert A' , der sich nach (16) ergibt zu:

$$(17) \quad A' = E_0 M.$$

Jetzt kommt es nur noch darauf an, die Elektrizitätsmenge M zu bestimmen, die verbraucht wird, um eine bestimmte Quantität der Reaktion auszuführen, in unserem Beispiele also eine bestimmte Menge Zn in Lösung zu bringen und die entsprechende Cu aus der Lösung abzuscheiden.

Die Antwort darauf gibt uns das zweite Paradoxe Gesetz der Elektrolyse. Nach demselben werden in der gleichen Zeit durch den gleichen Strom chemisch äquivalente Mengen abgeworfen. Chemisch äquivalente Mengen erhält man, wenn man bei chemischen Elementen die Grammatome, bei chemischen Radikalen (z. B. SO_4 , CO_3) das Grammmolekül durch die Wertigkeit des betreffenden Stoffes (seine Valenz) dividiert. Die so erhaltenen Mengen von Grammen nennt man die „Grammgleichwerte“. Dementsprechend wird zur Abschcheidung eines Grammgleichwertes eines beliebigen Stoffes stets derselbe Strom durch eine bestimmte Zeit fließen müssen, d. h. die nämliche Elektrizitätsmenge M_0 erforderlich sein; diese so bestimmte Menge M_0 nennt man die „Äquivalenzladung“.

Der Durchfluß einer Äquivalenzladung durch ein Element setzt z. B. von der Reaktion



1 Grammgleichwert Wasserstoff = 1 Gramm Wasserstoff und 1 Sauerstoff-Äquivalent Sauerstoff = $\frac{1}{2} \cdot 8$ Gramm Sauerstoff um, und das sind in der Tat chemisch äquivalente Mengen.

Man sieht aus der obigen Darlegung, daß es in diesem Falle zweckmäßig ist, die Affinität bzw. maximale Arbeit nicht auf ein Mol, sondern auf sich umsetzende Grammgleichwerte zu beziehen. Man kann ja jederzeit von diesen Zahlen zu Molen übergehen, wenn dies einmal erforderlich sein sollte. Nach (17) beträgt die maximale Stromarbeit pro Grammgleichwert:

$$(18) \quad A' = E_0 M_0.$$

M_0 kann experimentell einfach bestimmt werden, indem man z. B. die Stromstärke J und die Stromdauer t mißt, bis ein Grammgleichwert H,

z. B. 1 Gramm Wasserstoff, abgeschieden ist. Das Produkt Ze , d. h. die Äquivalentladung, hat sich ergeben zu

$$(18) \quad M_0 = 96540 \text{ Coulomb.}$$

Messen wir die elektrochemische Kraft in Volt, so ist nach (14) und (15) die Affinität pro Gramäquivalent gemessen in „Coulomb-Volt“, ein Produkt, das natürlich von der Dimension einer Arbeit bzw. Wärmemenge ist. Und zwar ist nach der Definition eines Coulomb und eines Volt:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Coulomb} &= 0.1 [\text{gr}^{\frac{1}{2}} \text{cm}^{\frac{1}{2}}] \\ 1 \text{ Volt} &= 10^9 [\text{gr}^{\frac{1}{2}} \text{cm}^{\frac{1}{2}} \text{sec}^{-1}]. \end{aligned}$$

also 1 Coulomb-Volt = $10^8 [\text{gr} \text{cm sec}^{-1}] = 10^8 \text{ Erg} = \frac{1}{2.17} \text{ cal}$, also

$$(20) \quad 96540 \text{ Coulomb-Volt} = 22030 \text{ cal.}$$

Die obige Deduktion führt zu der Erkenntnis, daß die elektrochemische Kraft eines reversiblen Elementes ein Maß für die Affinität ist, die dem im Element verlaufenden chemischen Vorgang hervorbringt. Daher muß die Größe $E_0 M_0$ der Helmholtzschen Gleichung (2) genügen:

$$(21) \quad M_0 E_0 = Q + T M_0 \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_p,$$

wobei Q die Wärmemenge der im Element sich abspielenden Reaktion, nunmehr natürlich auch auf Gramäquivalente bezogen, bedeutet. Denken wir uns $M_0 E_0$ nach Gl. (20) von „Coulomb-Volt“ auf Kalorien reduziert, so erhalten wir die in Kalorien gemessene elektrochemische Kraft, die wir mit E'_0 bezeichnen wollen. Dasselbe ist dann einfacher. Da 96540 K_0 Coulomb-Volt = $(22030 \text{ K}_0) \text{ cal} = E'_0 \text{ cal}$ sind:

$$(22) \quad E'_0 = Q + T \left(\frac{\partial E'_0}{\partial T} \right)_p.$$

Nach den letzten Gleichungen kann man also die elektrochemische Kraft E_0 eines Elementes bestimmen, wenn die Wärmemenge Q der Reaktion und der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_p$ der elektrochemischen Kraft bekannt sind. Nur in dem speziellen Falle, daß $\left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_p = 0$, kann die elektrochemische Kraft aus Q allein berechnet werden. Das würde dem Thomson-Berthelotschen Prinzip entsprechen, das eben auch hier im allgemeinen nicht richtig ist.

Die obigen Formeln, die von Helmholtz und Gibbs herkommen, sind durch Messungen von Jahn⁷⁾ und andern bestätigt worden. Z. B. ergibt sich für das Daniell-Element bei $T = 273^\circ \text{ abs.}$:

$$E'_0 = 22.580 \text{ cal}$$

$$Q = 22.660 \text{ cal}$$

⁷⁾ Literatur siehe z. B. bei Becker, Chemische Affinität und das Noernst'sche Wärmetheorem.

Demgegenüber ist die Affinität pro Grammäquivalent von Zn und CuSO_4 für die Reaktion (18) gleich 35200 cal; auf Male bezogen wäre dieser Wert mit der Vorfaktor, hier also mit 2, zu multiplizieren.

Daraus ergibt sich nach (25) für den Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{\partial R_p}{\partial T}\right)_p$ der Wert:

$$\left(\frac{\partial R_p}{\partial T}\right)_{p=101} = \frac{35200 - 35000}{273} = \frac{200}{273} \frac{\text{cal}}{\text{grad}},$$

oder in Volt umgewandelt:

$$\left(\frac{\partial R_p}{\partial T}\right)_{p=101} = \frac{200}{273 \cdot 43860} \frac{\text{Volt}}{\text{grad}} = 0,000839 \frac{\text{Volt}}{\text{grad}},$$

während experimentell²⁾ gefunden wurde $0,000834 \frac{\text{Volt}}{\text{grad}}$, was einer Differenz zwischen R_p^* und $Q^* = 200$ cal entsprechen würde, während 208 cal gefunden war. Die Übereinstimmung ist so gut, als man in Anbetracht der schwierigen Messung erwarten kann. Für die elektromotorische Kraft des Daniell-Elementes liefern die obigen Zahlen in Volt den Wert:

$$E_0 = 1,099 \text{ Volt},$$

was gleichfalls mit der Beobachtung (1,09 bis 1,10 Volt) gut übereinstimmt.

Man erkennt übrigens, daß gerade beim Daniell-Element das Glied $T \frac{\partial R_p}{\partial T}$, das die Korrektur des Thomson-Berthelot'schen Prinzips darstellt, sehr klein ist, nämlich bei 273° ab. nur 0,009 Volt beträgt, so daß in diesem Falle die elektromotorische Kraft bzw. die Affinität praktisch gleich der Warmtewertung ist. Aber, wie schon mehrfach betont, ist das ein durchaus singulärer Fall.

Die in dieser Nummer geübte Methode zur Messung von Affinitäten ist eine der genauesten, die man besitzt, aber auf verhältnismäßig wenige Reaktionen beschränkt. Es bleibt also noch viel vor das Problem bestehen, eine allgemeinere Methode zu finden, um Affinitäten zu messen bzw. zu berechnen.

74. Das Kernische Wärmetheorem; die Affinität kondensierter Systeme.

In diese Lücke greift nun das Kernische Wärmetheorem ein. Und zwar geht Kernst aus von der Helmholtz'schen Gleichung (2) für die Affinität:

$$(2) \quad A' = Q' + T \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_p.$$

Diese Gleichung gestattet zwar, durch Integration A' zu bestimmen, doch tritt dabei eine unbekannte Integrationskonstante auf. Um dies zu vermeiden, verfahren wir folgendermaßen:

²⁾ Allerdings wird experimentell statt $\left(\frac{\partial R_p}{\partial T}\right)_p$, d. h. der Temperaturkoeffizient bei konstantem Druck gemessen, doch ist bei festen und flüssigen Systemen der Unterschied vernachlässigbar.

Wenn wir Gl. (2) zunächst für die absolute Temperatur $T = 0$ bilden, so fällt das letzte Glied $T \left\{ \frac{\partial A'}{\partial T} \right\}_p$ fort, falls nur $\left\{ \frac{\partial A'}{\partial T} \right\}_p$ nicht stärker als von ersten Grade α wird; bleibt $\left\{ \frac{\partial A'}{\partial T} \right\}_p$ endlich, gilt das Umgekehrte fortw. Machen wir also $\frac{\partial A'}{\partial T}$ eine dieser beiden Voraussetzungen, so haben wir was (3) für $T = 0$:

$$(3a) \quad A_0' = Q_0'.$$

Subtraktion von (3) ergibt:

$$(A' - A_0') = (Q' - Q_0') + T \left\{ \frac{\partial(A' - A_0')}{\partial T} \right\}_p,$$

oder, wenn man für $(A' - A_0')$ kurz \bar{A} , für $(Q' - Q_0')$ kurz \bar{Q} schreibt:

$$(3b) \quad \bar{A} = \bar{Q} + T \left\{ \frac{\partial \bar{A}}{\partial T} \right\}_p.$$

Diese Gleichung kann man offenbar in folgender Weise geschrieben werden:

$$(3ba) \quad T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{A}}{T} \right) = -\bar{Q},$$

und um die Integration dieser Gleichung handelt es sich. (3b) bzw. (3ba) ist eine lineare inhomogene Gleichung für \bar{A} ; die zugehörige homogene Gleichung lautet mit $Q = 0$ einfach:

$$(3b) \quad T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{A}}{T} \right) = 0,$$

deren allgemeine Lösung offenbar

$$(3b) \quad \bar{A} = AT$$

ist. Nun beschreiben wir nach dem allgemeinen Satze über lineare Differentialgleichungen nur noch ein partikulares Integral der inhomogenen Gl. (3b) bzw. (3ba), um durch Addition zu (3b) das allgemeine Integral von (3b) zu bekommen. Ein partikulares Integral von (3ba) läßt sich offenbar so schreiben:

$$(3b) \quad \frac{\bar{A}}{T} = - \int_0^T \frac{\bar{Q}}{T^2} dT.$$

Damit das Integral auf der rechten Seite überhaupt einen Sinn hat, muß \bar{Q} in gewisser Weise für $T = 0$ verschwinden, so daß $\frac{\bar{Q}}{T^2}$ endlich bleibt; wir gehen später genauer darauf ein, und setzen vorläufig Konvergenz des Integrals voraus. Setzt man nun wieder für \bar{A} und \bar{Q} die Werte ein, so erhält man:

$$(3T) \quad A' - Q_0' = T \int_0^T \frac{Q' - Q_0'}{T^2} dT.$$

In diesem partiellen Integral tritt dann das in (26) gegebene allgemeine Integral der homogenen Gleichung; daher haben wir insgesamt:

$$(29) \quad A' = Q_0' - T \int_0^T \frac{Q - Q_0}{T^2} dT + JT.$$

Die hier auftretende Integrationskonstante J , die von Haber mit Recht in sehr charakteristischer Weise als die „thermodynamisch unbestimmte Konstante“ bezeichnet wird, kann natürlich vom Volumen V abhängen. Gerade diese Unbestimmtheit der Konstanten versteht es nun, daß wir durch rein thermische Messungen (überdies gesprochen durch eine Integration der Gl. (21), die Affinität bestimmen können. Die klassische Thermodynamik, d. h. der Integrall der aus den beiden Hauptsätzen folgenden Folgerungen, behält eben nicht die Affinität selbst, sondern nur eine Differentialbeziehung für dieselbe.

Selbst wir stellen uns damit von der Unbestimmtheit der Konstanten J ab, so läßt sich im übrigen A' in der Tat durch rein thermische Messungen bestimmen.

Denn das Integral $\int_0^T \frac{Q}{T^2} dT$ kann relativ leicht durch solche Messungen

bestimmt werden, wie aus der folgenden Deduktion hervorgeht, die insbesondere besagen soll, was zu diesem Zwecke experimentell bekannt sein muß.

Wir können unter gewissen Voraussetzungen, die nachher näher erörtert werden sollen, Q' als Funktion von T in die folgende Potenzreihe entwickeln (Max Leuzianische Reihe):

$$(30) \quad Q' = Q_0' + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots,$$

und es kommt lediglich darauf an, die Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ experimentell zu bestimmen. Der Koeffizient α muß aber = 0 sein, da sonst das Integral auf der rechten Seite von (26) oder (27) nicht konvergiert wäre. Die physikalische Bedeutung von β, γ, \dots erhält man am einfachsten durch Differentiation von Q' nach T :

$$(31) \quad \frac{dQ'}{dT} = 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots,$$

wenn wir gleichzeitig beachten, daß nach dem in Gl. (18) des rechten Kapitels auf pag. 141 formulierten Kirchhoffschen Satze $\frac{dQ'}{dT}$, d. h. der Temperaturkoeffizient der Wärmefunktion, die Differenz der Wärmekapazitäten der reagierenden Stoffe vor und nach der Reaktion bedeutet (die getrichenen Größen beziehen sich auf die nach der Reaktion vorhandenen Stoffe):

$$(32) \quad \frac{dQ'}{dT} = \sum m_i c_i - \sum n_i c_i.$$

Kennt man also die spezifischen Wärmen (bei konstantem Volumen, weil sich ja die Gl. (2) auf konstantes Volumen bezieht) sämtlicher Reaktionsbestandteile als Funktionen der Temperatur T , so kennt man auch die Koeffizienten β, γ, \dots im Ausdruck (38) für die Wärmetönung Q' , wie schon vorher betont, ist Q'_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt.

Wir wollen nun (38) in unsere Ausdruck (28) für A' einsetzen und gleichfalls integrieren. Das liefert:

$$A' = Q'_0 - T \left[\int_0^T \beta dT + \int_0^T \gamma T dT + \dots \right] - J T$$

oder ausgedr.::

$$(39) \quad A' = Q'_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots - J T.$$

Kernst wurde nun durch die Erfahrung geleitet, daß bei sehr tiefen Temperaturen, die aber immerhin noch beträchtlich vom absoluten Nullpunkte abweichen (z. B. beim Siedepunkte des Wasserstoffes, d. h. bei etwa 20° abs.) die Thomson-Berthelot'sche Regel von der Identität von A' und Q' immer häufiger stimmt, so daß offenbar ein richtiger Kern in denselben stecken muß. Gerade die Tatsache ist wichtig, daß demgemäß $A' = Q'$ wird schon bei Temperaturen, die immerhin erheblich vom dem absoluten Nullpunkte abweichen. Daß beim absoluten Nullpunkte Gleichheit von A' und Q' stattfindet, folgt ja schon aus der Helmholtz'schen Gleichung (8), falls nicht $\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_v$ von höherer als der ersten Ordnung unendlich wird, geht man Überfluß auch aus einem Vergleich von (39) und (38) hervor; das ist also nur für einen Gefrierpunkt wenig beachtende Tatsache. Aber wenn für ein erhebliches Temperaturintervall, vom absoluten Nullpunkte ausgehend, die Gleichheit bereits besteht, so müssen auch die Ableitungen von A' und Q' nach T (die natürlich bei konstantem T genommen, was wir in Zukunft nicht mehr besonders hervorheben werden) gleich sein.

Die experimentellen Tatsachen führen also zu der Vermutung, daß

$$\left(\frac{\partial A'}{\partial T} - \frac{\partial Q'}{\partial T}\right)_{\text{für } T=0}$$

ist. Aus unserem Ansatz (39) und den daraus sich ergebenden Gl. (42) folgt damit:

$$[\beta T^2 + \frac{3}{2} \gamma T^3 + \dots - \beta T^2 - \frac{1}{2} \gamma T^3 + J]_{\text{für } T=0},$$

was dadurch erfüllt werden kann, daß man

$$(43) \quad J = 0$$

annimmt.

Nicht man aber diese Bedingung als erfüllt an, so folgt aus (39) und (38) weiter:

$$(74) \quad \begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ'}{dT} = 0, \\ \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA'}{dT} = 0, \end{cases}$$

womit die Gleichheit von $\frac{dQ'}{dT}$ und $\frac{dA'}{dT}$ für tiefe Temperaturen von selbst erfüllt ist.

Die Gleichungen (74) bilden die ursprüngliche Form des Nernstschen Wärmetheorems.

Dies scheint uns (74) selbst, daß durch diese neue Forderung, die zu den beiden Hauptthesen hinseht, die thermodynamisch unbestimmte Konstante J bestimmt wird; sie ist direkt gleich Null.

Dabei ist nunmehr mit Rücksicht auf (73) die Affinität A' durch (74) vollkommen bestimmt. Ist nämlich Q' als Funktion der Temperatur gegeben durch (wegen $\alpha = 0$):

$$(75) \quad Q' = Q'_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots,$$

so ist die Affinität A' durch die Gleichung bestimmt:

$$(75a) \quad A' = Q'_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 \dots$$

Die Affinität ist also nunmehr durch vier thermische Konstanten, nämlich durch Bestimmung der spezifischen Wärmen als Funktionen der Temperatur, vollkommen bestimmbar, wenn die ursprüngliche Voraussetzung, daß Q' in Form der Reihe (73) darstellbar ist, zutrifft. Das ist aber bei den sogenannten kondensierten, d. h. aus einem festen und flüssigen (evtl. unterkühlten) Substanzsystem bestehenden Systemen, wohl immer der Fall, weil diese stetig, d. h. ohne Aggregatzustandsänderungen oder allmähliche Umwandlungen, bis zu beliebig hohen Temperaturen abgeköhlt werden können. Gase und Lösungen dagegen sind zunächst ausgeschlossen, weil man keine Vorstellung davon hat, was aus diesen bei sehr tiefen Temperaturen und evtl. hohen Drücken wird. Dagegen werden wir bald sehen, daß auch die Affinität gasförmiger Systeme und Lösungen auf indirektem Wege aus dem Nernstschen Theorem bestimmt werden kann.

Die Gleichungen (74), die das Nernstsche Theorem formulieren, gestatten eine statische geometrische Deutung, wenn wir die Kurven $Q'(T)$ und $A'(T)$ als Ordinaten und die Temperatur T als Abszissen wählen (Fig. 45).

Denn diese Gleichungen besagen, daß die Q' -Kurve die A' -Kurve in der Nähe des absoluten Nullpunktes tangiert, sowie daß diese Tangente horizontal ist. Daraus, daß die beiden Kurven sich tangieren, ist ausgesprochen, daß die A' -Kurve (da zu einem gewissen Grade) durch die Q' -Kurve bestimmt ist (die thermodynamisch unbestimmte Konstante J ist gleich Null), sowie, daß die Kurven eine horizontale Tangente haben,

ist die Gültigkeit des Thomson-Berthelot'schen Prinzips für sehr tiefe Temperaturen ausgesprochen.

Eine allgemeine Folgerung des Nernst'schen Theorems möge gleich hier noch besprochen werden, da sie uns in allgemeiner Form in einer



Fig. 46.

der nächsten Nummer beschäftigen wird. Der verschwindende Koeffizient α hat (nach Gl. (36)) offenbar die physikalische Bedeutung $\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{T=0}$, d. h. des Temperaturgradienten der Wärmerzeugung beim absoluten Nullpunkt. In Verbindung mit dem Kirchhoff'schen Satze (11) folgt also:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = \left(\sum m_p c_p - \sum m_g c_g \right)_{T=0} = 0,$$

d. h. beim absoluten Nullpunkte sind die Wärmekapazitäten streng additiv, wie es die Dulong-Regel verlangt.

Wegen des folgenden sei noch darauf hingewiesen, daß auch andere Entwicklungen von Q , als diejenige, die wir in (35) zugrunde gelegt haben, zu dem Nernst'schen Theorem führen bzw. mit ihm verträglich sind.¹⁾ Überhaupt muß betont werden, daß das Vorstehende ja keineswegs einen Beweis dieses Satzes aus thermodynamischen Prinzipien darstellt. Ein solcher wäre auch unmöglich.

Denn die Gleichungen (34) stellen (ebenso wie z. B. allgemein der Thomson-Planck'sche Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art) eine neue unabhängige Tatsache dar, die aus den beiden bisher bekannten Hauptsätzen nicht deduziert werden kann. Man hat daher anzunehmen das Nernst'sche Theorem auch als den „dritten Hauptsatz“ der Wärmetheorie bezeichnet.

¹⁾ Insbesondere bestehen es z. B. keine genauen Potenzen von T zu sein, man könnte statt der Entwicklung (35), die ja wegen $\alpha = 0$ mit der Null Potenz von T beginnt, die Entwicklung mit einem Gliede T^2 ansetzen lassen, wo nur $n > 1$ sein müßte. Entwicklungen ganz anderer Art, die aber gleichfalls mit dem Nernst'schen Wärmetheoreme verträglich sind, werden wir später im Kap. XI kennen lernen.

Hier wollen wir noch ein einfaches Beispiel, gleichzeitig eines der ersten, an dem das neue Theorem sich bewähren konnte, etwas genauer besprechen. In der vorigen Nummer haben wir aus den Messungen von Broustedt die Affinität des rhombischen Schwefels bezüglich seiner Umwandlung in monoklinen bestimmt. Andererseits können wir sie jetzt nach (80a) berechnen, wenn wir die Wärmetönung Q' dieser Umwandlung in der Form (82) kennen. Das ist in der That der Fall. Denn Broustedt und Tammann haben die auf 1 g bezogene Umwandlungswärme (die wir gemäß unserer allgemeinen Bezeichnungsweise durch q' bezeichnen) des monoklinen in den rhombischen Schwefel gemessen und gefunden:

$$q'_{100} = 1,40 \text{ cal/gr.}$$

$$q'_{100} = 0,39 \text{ cal/gr.}$$

Daraus lassen sich q'_0 , die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte, und der Koeffizient β berechnen, wenn wir, was jedenfalls für ein kleines Temperaturintervall möglich ist, in (82) hinter dem quadratischen Gliede stehen. Man findet dann folgende Werte:

$$q'_0 = 1,97 \text{ cal/gr.},$$

$$\beta = 1,15 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cal}}{\text{gr}^2 \text{grad}^2},$$

so daß wir für die Wärmetönung gemäß (82) die Darstellung finden:

$$(87) \quad q' = 1,97 + 1,15 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ cal/gr.}$$

Nach (80a) erhalten wir somit für die Affinität a' der Umwandlung monoklin \rightarrow rhombisch die Darstellung:

$$(88a) \quad a' = 1,97 - 1,15 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ cal/gr.}$$

In der folgenden Tabelle sind die von Broustedt mittels Löslichkeitsbestimmung gemessenen Werte von a' zusammengefaßt mit den nach der letzten Formel berechneten.

T	a' ber.	a' beob.
519	0,75	0,718
596,5	0,60	0,608
594,5	0,60	0,608
595,5	0,60	0,608

Die Übereinstimmung ist vorzüglich.

Während nach (87) die Wärmetönung mit steigender Temperatur ansteigt, fällt nach (88a) die Affinität. Ganz natürlich! Denn wir nähern uns ja dabei dem Umwandlungspunkte, an dem die Affinität gleich Null werden muß. Setzen wir zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur T_* in (88a) $a' = 0$, so folgt für unsere drei Werte:

$$(88b) \quad T_* = \sqrt{\frac{1,97 \cdot 10^5}{1,15}} = 369,9^{\circ} \text{ abs.} = 96,9^{\circ} \text{ C.}$$

was mit dem experimentellen Befunde $T_0 = 15,5^\circ\text{C}$ ebenfalls gut übereinstimmt.

Eine weitere Folgerung können wir für die spezifische Wärme des rhombischen und monoklinen Schwefels ziehen. Denn nach dem Kirchhoffschen Satze ist hier:

$$(37) \quad \frac{d\epsilon'}{dT} = c_{\text{mon}} - c_{\text{rh}} = 2,80 \cdot 10^{-3} T,$$

und für eine Temperatur $T = 350^\circ$ abg. findet man daraus:

$$c_{\text{mon}} - c_{\text{rh}} = 0,001 \text{ cal gr.}^{-1}$$

während experimentell von Wigan¹⁾ und Karel der Wert 0,003 gefunden wurde. Die Übereinstimmung geht aber noch weiter. Denn nach der obigen Formel muß je $\frac{d\epsilon'}{dT}$ mit steigender Temperatur abnehmen, was schließlich am absoluten Nullpunkte selbst gleich Null zu werden; ein Spezialfall der Additivität der spezifischen Wärmen gemäß dem Nernstschen Theorem. Auch diese Folgerung ist mit den Tatsachen in guter Übereinstimmung, wie die folgende Tabelle zeigt, die einer Abhandlung von Nernst²⁾ entnommen ist.

Nun auch die gemessenen Werte — offenbar infolge von Beobachtungsfehlern — kleine Schwankungen zeigen, so ist doch der Abfall von $\frac{d\epsilon'}{dT} = c_{\text{mon}} - c_{\text{rh}}$ mit T ganz unverkennbar. Auch der Größenordnung nach stimmen sie beobachtet mit den berechneten Werten überein, so daß wir das Beispiel der Schmelzwärmeumwandlung als eine vollkommenste Bestätigung des Nernstschen Theorems ansprechen dürfen.

T	$\frac{d\epsilon'}{dT}$	$2,80 \cdot 10^{-3} T$	Beobachter
10° abg.	0,0011	0,0010	Nernst
20	0,0010	0,0011	Nernst
100	0,0004	0,0028	Karel
150	0,0003	0,0042	Nernst
210	0,0023	0,0059	Karel
250	0,0014	0,0070	Wigan
270	0,0008	0,0077	Karel
290	0,0002	0,0081	Wigan
320	0,0000	0,0090	Regault

Es ist allerdings nicht zu verkennen, daß die Differenz der spezifischen Wärmen nach der obigen Tabelle etwas schneller mit steigender Temperatur abnimmt, als es der Formel (37) entspricht. Das liegt aber einfach daran, daß diese ja eine nur angenäherte empirische Formel ist. Die kinetische Theorie der Materie hat in der Tat, worauf wir später (Kap. XI) eingehen werden, den Beweis geliefert, daß der Abfall der spezifischen

¹⁾ Nernst, *Monograph. d. Berl. Acad. d. Wiss.* pag. 55, 1897; dort finden sich auch noch zahlreiche andere Beispiele für die Bestätigung des Affinitäts-

Wärmen bei niedrigen Temperaturen proportional der dritten Potenz der absoluten Temperatur vor sich geht, also in der Tat erheblich mehr als gemäß der Gl. (38). Hier müssen wir uns mit dieser Andeutung begnügen.

77. Die Affinität gasförmiger Reaktionen nach dem Nernstschen Theorem; die chemische Konstante und die Reaktionskonstante.

Wie schon in der vorigen Nummer bemerkt, bezieht sich das Nernst'sche Wärmetheorem nicht allein auf Gase und Lösungen, weil über deren Verhalten in der Nähe des absoluten Nullpunktes bei anderen Reaktionen nichts ausgesagt werden kann. Die thermodynamisch unbestimmte Konstante J der Gl. (38), die für kondensierte Systeme nach dem Nernstschen Theorem gleich Null ist, bezieht sich für Gase nicht an sein; sie kann es sogar nicht sein, wenn die Gültigkeit der Gasgesetze bis zum absoluten Nullpunkte herab angenommen wird.

Denn die Affinität einer homogenen Gasmischung ist — wenn für alle Temperaturen die Gültigkeit der Gasgesetze angenommen wird — nach Gl. (34) gegeben durch:

$$(36) \quad A' = RT \log K_p,$$

wo $\log K_p$ nach Gl. (25c) des vorigen Kapitels (pag. 531) und in den dortigen Bezeichnungen die folgende Funktion von T ist:

$$(37) \quad \log K_p = \log B - \frac{A}{T} + C \log T.$$

A , B , C sind Konstanten, deren Bedeutung im vorigen Kapitel erklärt worden ist; hier kommt es zunächst darauf nicht an. Ausdrücklich geschrieben wird also die Affinität nach (36):

$$(41) \quad A' = RT \log B - RA + RCT \log T,$$

und für $\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_p$ ergibt sich daraus:

$$(42) \quad \left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_p = R \log B + RC \log T + RC.$$

Dieser Ausdruck wird aber keineswegs gleich Null, wenn $T=0$ wird, wozu er wird negativ unendlich, wozu unsere obige Behauptung bewiesen ist. Man hat also folgende Alternative vor sich: Entweder gelten die Gasgesetze, wenn Gase bei konstantem Volumen abgekühlt werden, bis zum absoluten Nullpunkte herab, dann kann das Nernstsche Wärmetheorem in der Form (34) nicht gelten; oder aber: Wenn das Nernstsche Theorem unverändert für Gase Geltung besitzen soll, so können die Gasgesetze auch für ideale Gase nicht bis zu den tiefsten Temperaturen herab gelten.

Wir wollen zunächst auf die Frage nach dem Verhalten der Gase bei niedrigen Dichten bei ausserordentlich tiefen Temperaturen nicht eingehen und daher auch die weitere nach der Gültigkeit des Nernstschen Theorems für Gase in der Form (14) offen lassen. Wir behalten uns vor, auf dieses hier angeschnittene Problem in einem späteren Kapitel (XI) zurückzukommen. Trotz dieser vorläufigen Einschränkung auf eine unvollständige Klärung dieser Fragen können wir doch die Affinität gasförmiger Körper mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems auf einem indirekten Wege behandeln, wobei letzteres tatsächlich nur auf kondensierbare Systeme angewendet wird. Es wird sich als Ergebnis herausstellen, daß es zwar auf diesem Wege nicht möglich ist, die Affinität gasförmiger Systeme allein aus thermischen Messungen zu bestimmen, sondern daß für jeden an der Reaktion teilnehmenden Stoff eine Messung etwa des Dampfdruckes bei einer Temperatur vorliegen muß.

In jedem Falle bedeutet auch schon diese indirekte Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems eine erheblichen Fortschritt über den bisherigen Stand der Theorie hinaus.

Der einfachste Gedankengang, der die oben erwähnte indirekte Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems auf Gase möglich macht, ist der folgende:

Wir lassen die Reaktion einmal im gasförmigen System vor sich gehen, wie z. B. in Nr. 14. Haben die Gase die Anfangskonzentrationen k_i bzw. die zugehörigen Partialdrücke P_i , und sind die Gleichgewichtskonzentrationen k_i' bzw. Gleichgewichtsdrücke P_i' , so ist die Abnahme der freien Energie, wenn sich die Moleküle ν_i pro Mol. Gas umsetzen, nach (14) (7):

$$F_1 - F_2 = RT \log K_p(T, p) = RT \sum_i \log (k_i'^{\nu_i}) - r RT :$$

$r = \sum \nu_i$ ist, wie früher, die gesamte Vermehrung der Moleküle, die durch die Reaktion erfolgt. Unter Einführung der Partialdrücke P_i bzw. P_i' geht diese Gleichung über in:

$$F_1 - F_2 = RT \log K_p(T) - RT \sum_i \log (P_i'^{\nu_i}) + r RT :$$

nach unserer Definition der Affinität in Gl. (16) ist nun $RT \log K_p$ die Affinität A_{ges} unserer Reaktion (wie üblich, auf die Ausgangspartialdrücke gleich 1 bezogen). Also kann man die Gleichung schreiben:

$$(16) \quad F_1 - F_2 = A_{\text{ges}} - RT \sum_i \log (P_i'^{\nu_i}) + r RT .$$

Kann man nun die Reaktion auf einem andern Wege vor sich gehen. Wir kondensieren die Gase von ihrem Anfangsdruck P_i (bzw. selbst) bis zu ihrem Verdampfungs- bzw. Sättigungsdruck, die wir allgemein α_i setzen wollen. Dann werden weiter unter dem konstanten Druck α_i die Gase (zweifellos) vollständig kondensiert. Darnach lassen

wie die Reaktion im kondensierten System vor sich gehen, wo die Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems ohne weiteres möglich ist, nach der Reaktion verdampfen bzw. sublimieren wie die Stoffe zunächst vollständig unter dem konstanten Drucke π_1 und diluieren dann so lange weiter, bis die Gleichgewichtsdrücke p_1 erreicht sind, zu denen auch die gasförmige Reaktion geführt haben würde. Dann ist der Endzustand auf diesem Wege genau derselbe, wie vorher, und folglich muß die Abnahme der freien Energie (gleich maximaler Arbeit) gleichfalls dieselbe sein. Die maximale Arbeit setzt sich wie folgt zusammen:

1. Aus der bei Kompression von dem Drucke p_1 auf die Drücke π_1 (vor der Reaktion) und bei Dilatation von π_1 auf p_1 (nach der Reaktion) gewonnenen Arbeit; diese hat, wie man leicht sieht, den Wert:

$$A_1' = RT \sum_i \log \left(\frac{\pi_1^{v_i}}{p_1^{v_i}} \right).$$

2. Aus der bei Kondensation der Gase (vor der Reaktion) und der Verdampfung bzw. Sublimation (nach der Reaktion) unter den konstanten Drücken π_1 gewonnenen Arbeit; diese ist offenbar:

$$A_1'' = +RT,$$

wenn + die Mehrvermehrung durch die Reaktion ist.

3. Aus der bei der Reaktion im kondensierten System gewonnenen Arbeit A_1' , die definitionsgemäß gleich der Affinität im kondensierten System ist, also gleich A_{cond} . Nichts ist die auf diesem zweiten Wege eingetretene Abnahme der freien Energie gleich:

$$(44) \quad F_1 - F_2 = A_1' + A_1'' + A_1' = RT \sum_i \log (\pi_1^{v_i}) - RT \sum_i \log (p_1^{v_i}) \\ + RT + A_{\text{cond}}.$$

Der Vergleich mit (43) liefert uns dann sofort eine Beziehung zwischen der Affinität A_{cond} und der nach dem Nernstschen Wärmetheorem berechneten Affinität A_{cond} :

$$(45) \quad A_{\text{cond}} = A_{\text{cond}} + RT \sum_i \log (\pi_1^{v_i}) = A_{\text{cond}} + RT \sum_i v_i \log \pi_1.$$

A_{cond} ist nach den Ausführungen des vorigen Nummer gemäß dem Nernstschen Theorem auf ein thermische Messungen zurückführbar, und es bleibt nurmehr noch zu untersuchen, wie weit die Dampfdrücke π_1 als Funktionen der Temperatur durch thermische Messungen bestimmbar sind, bzw. welche anderen Messungen equivalent betrachtet werden.

Zur Bestimmung der Dampfdrücke besitzen wir die Clausius-Clapeyronsche Gleichung, die auf Hols basieren lautet, wenn L' die nach unten abgegebene Umwandlungswärme ist:

$$-L'_i = T \frac{d\pi_i}{dT} (V_i - V_{\text{cond}});$$

T_g ist dabei das Siedebrennen des Dampfes, T_{fest} das des festen oder flüssigen Zustandes, das wir gegen T_g vernachlässigen dürfen. Nehmen wir ferner die Gültigkeit der Gasequation an, so ist $T_g = \frac{RT}{\alpha_2}$; also folgt die bekannte Gleichung:

$$(37) \quad -\frac{R}{RT} = \frac{d}{dT} (\log \alpha_2).$$

die integriert liefert:

$$(38) \quad \log \alpha_2 = -\int \frac{R}{RT^2} dT - i_2;$$

i_2 bedeutet dabei wieder eine thermodynamisch bestimmte Konstante, die von Clausius als die „chemische Konstante“ des betreffenden Stoffes bezeichnet wird. Auf dem tieferen Grund dieser Bezeichnung können wir noch zurück. Sie kann jedenfalls nicht thermodynamisch bestimmt werden, sondern dazu muß man besonders, z. B. molkulärtheoretische, Vorstellungen heranziehen, auf die wir später (Kap. XI) eingehen werden.

Bilden wir jetzt den in Gl. (36) auftretenden Term $RT \sum \alpha_i \log \alpha_i$, so ergibt sich nach (38):

$$(39) \quad RT \sum \alpha_i \log \alpha_i = -RT \sum \alpha_i \int \frac{R}{T^2} dT + RT \sum \alpha_i i_i.$$

Da ferner nach dem Clausius'schen Wärmetheorem [Gl. (18)]:

$$(40) \quad A_{\text{fest}} = Q_{\text{fest}} = T \int \frac{Q_{\text{fest}}}{T^2} \frac{Q_{\text{fest}}}{T} dT = -RT \int \frac{Q_{\text{fest}}}{T^2} dT$$

ist, so erhält man schließlich für A_{fest} aus (36) unter Berücksichtigung von (39) und (40) das Resultat:

$$A_{\text{fest}} = -T \left[\int \frac{Q_{\text{fest}}}{T^2} dT + \sum \alpha_i \int \frac{R}{T^2} dT + R \sum \alpha_i i_i \right],$$

oder vereinfacht:

$$(41) \quad A_{\text{fest}} = -T \int \frac{Q_{\text{fest}} + R \sum \alpha_i R}{T^2} dT + TR \sum \alpha_i i_i.$$

Anschließend finden wir durch direkte Anwendung der Helmholtz'schen Gleichung nach (35):

$$(42) \quad A_{\text{fest}} = -T \int \frac{Q_{\text{fest}}}{T^2} dT + RT,$$

wenn Q_{fest} die bei der direkten im geschlossenen System verlaufenden Reaktion auftretende Wärmerzeugung ist. Nach dem ersten Hauptsatz ist nun offenbar:

$$(43) \quad Q_{\text{fest}} = Q_{\text{max}} + \sum \alpha_i R i_i;$$

also folgt schließlich unter Berücksichtigung dieser Gleichung durch Vergleich von (42) und (41) das erwünschte Ergebnis:

$$(44) \quad A = R \sum \alpha_i i_i.$$

d. h. die thermodynamisch unbestimmte Konstante J einer Gas-reaktion läßt sich aus den chemischen Konstanten der Reaktionsstrichformeln berechnen. Auf diesem Satze, dessen Bedeutung zuerst Norvén erkannt hat, beruht die große theoretische Wichtigkeit der chemischen Konstanten ζ_r .

Es handelt sich nun um die Frage, welche Messungen zur Bestimmung der durch (47) gegebenen Dampfdruckkurve erforderlich sind.

Wir beachten zunächst die Wärmetönung L_1 als Funktion der Temperatur bis zum absoluten Nullpunkte hinab; denn es ist aus der Struktur des Integrals in (47) sofort ersichtlich, daß der Integrand gerade bei tiefen Temperaturen vom Integrationswert erhebliche Beiträge liefert. Grundsätzlich läßt sich von L_1 folgendermaßen bestimmen: Der erste Hauptteil liefert für den Temperaturkoeffizienten $\frac{dL_1}{dT}$ nach Kirchhoff — vgl. Kap. II, Gl. (140), pag. 141 —:

$$(54) \quad \frac{dL_1}{dT} = C_{\text{flüss}} - C_{\text{gas}},$$

wo $C_{\text{flüss}}$ die Molwärme des Kondensates, C_{gas} die des Dampfes, und zwar bei konstantem Druck ist, die wir wie früher C_p nennen wollen. Die Integration von (54) liefert dann:

$$(55) \quad L_1 = L_1^* + \int C_{\text{flüss}} dT - \int C_p dT.$$

Die Konstante L_1^* bedeutet dabei offensichtlich die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte. Setzt man diesen Wert für L_1 in (47) ein, so erhält man für die Dampfdruckkurve, wenn man zur Vereinfachung von Mitteilungsformen in den Integralen von (55) die Integrationsvariable jetzt mit T bezeichnet, die folgende Gleichung:

$$\log \pi_1 = - \int \frac{L_1^*}{RT^2} dT - \int \frac{\int C_{\text{flüss}} dT}{RT^2} dT + \int \frac{\int C_p dT}{RT^2} dT + \zeta_1,$$

oder:

$$(56) \quad \log \pi_1 = \frac{L_1^*}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{\int C_p dT}{T^2} dT - \frac{1}{R} \int \frac{\int C_{\text{flüss}} dT}{T^2} dT + \zeta_1.$$

Für einseitige Gase ist näherungsweise bis zu den tiefsten Temperaturen noch C_p als konstant, und zwar gleich $\frac{5}{2} R$, anzunehmen, so daß sich in diesem Falle (56) vereinfacht zu:

$$(56a) \quad \log \pi_1 = \frac{L_1^*}{RT} + \log (T^{5/2}) - \frac{1}{R} \int \frac{\int C_{\text{flüss}} dT}{T^2} dT + \zeta_1.$$

Zur Bestimmung von α_1 brauchen wir also C_{p1} , ebenso C_{p2} für alle Temperaturen; beides wird durch rein thermische Messungen geliefert. L_1'' , die abgegebene Verdampfungswärme pro Mol aus absoluten Nullpunkt, gewinnt man aus (35), wenn der Wert L_1 für irgendeine beliebige Temperatur bekannt ist. Schließlich erhält man die chemische Konstante i_1 aus (35), wenn der Dampfdruck α_1 für irgendeine beliebige Temperatur gegeben ist.

Zusammenfassend folgt aus dem eben Gesagten und Gl. (18), daß die Affinität gasförmiger Reaktionen aus den übrigen rein thermischen Messungen bestimmt werden kann, wenn außerdem für jeden Reaktionsteilnehmer eine Dampfdruckbestimmung für eine Temperatur vorliegt.

Eine solche Dampfdruckbestimmung für eine Temperatur dürfte in den meisten Fällen bekannt sein, so daß man vom rein praktischen Gesichtspunkte sich mit dem obigen Ergebnis zufrieden erklären könnte. Aber es wirkt unbedenklich, daß bei der hier geschilderten Auffassung, wobei die Gültigkeit der Gasegesetze für alle Temperaturen angenommen wird, das Kernstadium Wärmetheorem nicht direkt anwendbar ist, weil es für Gase in diesem Falle nicht zutrifft. Dies legt, wie wir schon erwähnt, die Vermutung nahe, daß ideale Gase bei sehr tiefen Temperaturen andere Gesetze befolgen, aus denen sich die geschätzten Gasegesetze als Grenzfälle für hohe Temperaturen ergeben. Auf diese Frage der sogenannten „Entartung“ der idealen Gase kommen wir später noch eingehender zurück.

Oben derselben Erwägungen gelten auch für die Affinität verdünnter Lösungen; nur tritt dabei an Stelle des Dampfdruckes der osmotische Druck, der ja auch den Gasezustand gebildet. Auch hier gilt, wenn diese als unbedingt genug angegeben werden, das Kernstadium Wärmetheorem bei direkter Anwendung nicht und legt also auch hier die Vermutung nahe, daß die Gasegesetze für sehr tiefe Temperaturen einer Korrektur bedürfen.

Wir wollen hier noch zeigen, daß die Konstante i_1 ihren Namen „chemische Konstante“ indeed mit Recht führt, als sie nur von der chemischen Natur des Kondensats, aber nicht vom Aggregatzustand oder der chemischen Modifikation desselben abhängt. Dies läßt sich leicht folgendermaßen beweisen:

Betrachten wir z. B. die Affinität für die Umwandlung von 1 Mol chemischen Schwefel in monoklinen, die nach Gl. (3) den Wert hat:

$$(37) \quad A = RT \log \frac{p_{\text{Sk}}}{p_{\text{sum}}}.$$

Berechnen wir hier für $\log p_{\text{Sk}}$ und $\log p_{\text{sum}}$ die Formel (37), wobei U_{Sk} und U_{sum} die nach unten abgelesenen Sublimationswärmen der beiden Modifikationen bedeuten sollen, so ist:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \log p_{\text{th}} = - \int \frac{E_{\text{th}}}{RT^2} dT + i_{\text{th}} \\ \log p_{\text{sum}} = - \int \frac{E_{\text{sum}}}{RT^2} dT + i_{\text{sum}} \end{array} \right.$$

i_{th} und i_{sum} seien die chemischen Konstanten, die beiden Modifikationen entsprechen. Durch Eliminieren in (27) ergibt sich:

$$\Delta H_{\text{th} \rightarrow \text{sum}} = - RT \left[\int \frac{E_{\text{th}}}{T^2} dT - i_{\text{th}} - \int \frac{E_{\text{sum}}}{T^2} dT + i_{\text{sum}} \right],$$

oder:

$$\Delta H_{\text{th} \rightarrow \text{sum}} = - T \int \frac{E_{\text{th}} - E_{\text{sum}}}{T^2} dT + RT (i_{\text{th}} - i_{\text{sum}}).$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist aber, wie sofort ersichtlich:

$$(31) \quad i_{\text{th}} - i_{\text{sum}} = L',$$

wo L' die Wärmerichtung bei der Umwandlung chemisch \rightarrow chemisch bedeutet; also weiter:

$$(32) \quad \Delta H_{\text{th} \rightarrow \text{sum}} = - T \int \frac{E_{\text{th}}}{T^2} dT + RT (i_{\text{th}} - i_{\text{sum}}).$$

Nach dem Karatschenkovschen Wärmetheorem (30) muß aber die thermodynamisch unbestimmte Konstante dieser im kondensierten Zustande vor sich gehenden Reaktion gleich Null sein, also folgt das nachstehende Resultat:

$$(33) \quad i_{\text{th}} = i_{\text{sum}},$$

d. h. die chemische Konstante ist für beide Schwefelmodifikationen dieselbe, d. h. unabhängig von der speziellen Art des Kondensats, also nur abhängig von der chemischen Natur des Stoffes. Dieses Resultat, das offenbar allgemein gilt, verdankt man Kerner; es zeigt, welche Bedeutung diesen chemischen Konstanten zukommt.

Eine wichtige Beziehung verknüpft ferner die chemische Konstante i , mit der auf 1 Mol bezogenen Retropolykonstanten K_p , die wir in den Gleichungen (7) bzw. (8) des sechsten Kapitels auf pag. 285 eingeführt haben. Die Affinität einer gasförmigen Reaktion ist nach (24) bestimmt durch:

$$A_{\text{gas}} = RT \log K_p,$$

und, wenn wir für K_p die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgrades, nach Gl. (34c) des sechsten Kapitels auf pag. 281 ihren Wert einsetzen:

$$(34) \quad A_{\text{gas}} = RT \left[\log B - \frac{A}{T} + C \log T \right],$$

wobei A , B , C durch die Gl. (35) desselben Kapitels definierte Abhängigkeiten sind. Und zwar ist in den Beziehungen dieses Kapitels:

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \sum \frac{n_i v_i}{x} = \frac{\sum n_i v_i v_i}{x}, \\ \log B = \sum \frac{n_i v_i}{x} = \frac{1}{x} \sum n_i (S_i^0 - C_{v_i} - R), \\ C = \frac{1}{x} \sum n_i C_{v_i}. \end{array} \right.$$

Weiter ist nach (33) des nächsten Kapitels auf pag. 150 die physikalische Bedeutung von A und C gegeben durch die Gleichung:

$$(34) \quad -Q_{\text{ges}} = R(A - C T),$$

wenn Q_{ges} die pro Mol abgegebene Wärmemenge, bei der gasförmigen Reaktion ist. Fahren wir (34) in (33) ein, so können wir letztere Gleichung schreiben:

$$(35) \quad A_{\text{ges}} = -T \int \frac{Q_{\text{ges}}}{T^2} dT + RT \log B;$$

andernfalls ist nach der Helmholtzschen Gl. (3) dieselbe Affinität gegeben durch:

$$(36) \quad A_{\text{ges}} = -T \int \frac{Q_{\text{ges}}}{T^2} dT + J T,$$

ein Ausdruck, den wir schon in (32) benutzt haben: J ist die thermodynamisch unbestimmte Konstante, die nach Gl. (36) durch $R \sum n_i v_i$ ersetzt werden kann. Wir haben also durch Vergleich von (35) und (36) unter Berücksichtigung von (33):

$$R \log B = J = R \sum n_i v_i,$$

oder weiter, unter Heranziehung von (33):

$$\sum n_i (S_i^0 - C_{v_i} - R) = R \sum n_i v_i,$$

oder:

$$(37) \quad v_i = \frac{S_i^0 - C_{v_i} - R}{R}.$$

Diese Gleichung offenbart den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstante v_i und der Entropiekonstante S_i^0 desselben Stoffes im gasförmigen Zustande. Die Entropiekonstante war dabei definiert als die Entropie pro Mol des betreffenden Gases bei der Temperatur $T = 1$ und dem Druck $p = 1$, indem man dabei von der bekannten Gleichung für die Entropie S_i ausgeht:

$$S_i = C_{v_i} \log T - R \log p_i + S_i^0.$$

Man kann jedoch auch statt p_i das Volumen V_i eines Mols einführen, da ja $p_i V_i = RT$ ist. Dann erhält man für S_i die äquivalente Gleichung:

$$(38) \quad \begin{aligned} S_i &= C_{v_i} \log T + R \log V_i + (S_i^0 - R \log R) \\ &= C_{v_i} \log T + R \log V_i + S_i^{\text{vol}}. \end{aligned}$$

$\overline{R}_1^0 = R_1^0 - R \log R$ bedeutet dabei die Entropie pro Mol für die Temperatur $T = 1$ und das Volumen $V_1 = 1$ und wird ebenfalls auch als Entropiekonstante bezeichnet. Zwischen dieser Entropiekonstante \overline{R}_1^0 und der chemischen Konstante i_1 besteht dann die Beziehung:

$$(105) \quad i_1 = \frac{\overline{R}_1^0 - C_{p1} + R \log R}{R},$$

die gleichfalls viel benutzt wird.

Man überzeugt davon, daß, wie wir schon mehrfach betont haben, die Entropiekonstante \overline{R}_1^0 bzw. \overline{R}_1^0 einen ganz bestimmten Wert haben muß, der angegeben werden kann, wenn die chemische Konstante i_1 bekannt ist. Weiter unten werden wir eine Tabelle der i_1 geben.

Wie die chemischen Konstanten bestimmt werden können, haben wir im Anschluß an Gl. (96) oben erklärt. Es ist nun von prinzipiellem Interesse, daß es noch einen andern Weg dazu gibt. Wie wir nämlich in Nr. 81 dargestellt haben, ist es bei Kenntnis der Zustandsgleichung möglich, den Dampfdruck σ_1 als Funktion von T zu bestimmen. Dadurch ist dann auch sofort i_1 gegeben. Leider ist dieser Weg zur Zeit praktisch nicht gangbar, weil gerade bei tiefen Temperaturen alle bekannten Zustandsgleichungen versagen bzw. im Widerspruch mit dem Nernstschen Theorem stehen, wesshalb wir in der nächsten Nummer noch darauf zurückzukommen werden.

Dagegen ist es gelungen, die chemische Konstante der Gase durch Heranziehen kinetischer Vorstellungen zu berechnen, wozuf wir im nächsten Buche eingehen werden. Hier möge es genügen, eine Tabelle einiger Werte für i_1 anzugeben, die experimentell bestimmt sind. Dabei ist zu beachten, daß der Wert von i_1 von dem Einheiten abhängt, in denen σ_1 gemessen wird; im folgenden ist alles in C.G.S.-Einheiten gemessen.

Stoff	i_1	Stoff	i_1	Stoff	i_1
H ₂	11,26	N ₂	12,48	CO	14,76
A	15,64	O ₂	15,06	NO	14,86
Hg	11,06	Cl ₂	12,30	HBr	14,00
K	16,47	Br ₂	14,49	CO ₂	14,26
Na	16,05	I ₂	20,72	H ₂ O	9,58
Pb	16,94	SO ₂	14,94		

78. Erweiterte Formierung des Nernstschen Theorems durch Planck.

Das Nernstsche Theorem kann in einer von (94) abweichenden Form ausgedrückt werden, indem man den Begriff der Entropie benutzt. Nach (94) soll sein:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_r = 0,$$

oder, da $A' = F_1 - F_2$, d. h. gleich der durch die Reaktion eingetretene Änderung der freien Energie ist:

$$(70) \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_P \right] = 0.$$

Nach der Definition der freien Energie F ist aber — vgl. Gl. (56) des Kap. III und pag. 177 —:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_P = -S,$$

also kann man das Nernstsche Theorem nach (70) in der Form schreiben:

$$(71) \quad \lim_{T \rightarrow 0} (S_1 - S_2) = 0,$$

d. h. in der Umgebung des absoluten Nullpunktes verlaufen Reaktionen in kondensierten Systemen ohne Entropieänderung.

Es ist zu beachten, daß hier keine Aussage über die Größe der Entropie selbst gemacht wird, sondern nur über das Differenz vor und nach eingetretener Reaktion. Deshalb können z. B. S_1 und S_2 vor und nach der Reaktion noch beliebig große Werte haben, z. B. unendlich sein; nur das Differenz wird nach dem ursprünglichen Nernstschen Theorem gleich Null.

Planck hat nun veranschaulicht diese Aussage des Nernstschen Theorems dahin verallgemeinert, daß nicht nur die Entropiedifferenz in kondensierten Systemen beim absoluten Nullpunkte verschwindet, sondern daß die Entropie jedes chemisch homogenen festen oder flüssigen Stoffes beim absoluten Nullpunkte selbst gleich Null ist. In einer Gleichung ausgedrückt:

$$(72) \quad \lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

In dieser Formulierung sieht man besonders deutlich, daß es jetzt über den Inhalt der klassischen Thermodynamik (zweiter und dritter Hauptsatz) hinausgeht. Denn diese definiert die Entropie durch eine Differentialgleichung, also nur bis auf eine unbestimmte Konstante; hier dagegen erscheint die Entropie als eine vollkommen bestimmte Größe. Nach den Ausführungen der letzten Nummer ist dies nicht überraschend; wurden wir doch schon wiederholt zu der Folgerung geführt, daß dies der Fall sein müsse.

Wir wollen in Zukunft das Nernstsche Theorem in der erweiterten Planckschen Fassung verwenden, die sich bewährt zu haben scheint²⁾, und wollen hier einige der bemerkenswerthen Folgerungen dieser erweiterten Formulierung nach Planck ableiten.

²⁾ Auf die Frage der allgemeinen Gültigkeit des Nernstschen Theorems kommen wir im nächsten Buche noch zurück.

Nach den Gleichungen (12) und (23) des IV. Kapitels auf pag. 384 bzw. pag. 387 gelten für die spezifische Entropie s einer beliebigen homogenen Substanz die Beziehungen:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{a)} & \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \cdot \\ \text{b)} & \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \cdot \end{array} \right.$$

Im ersten Falle sind T und p , im zweiten Falle T und v als unabhängige Variable angenommen.

Integriert man beide Gleichungen, die erste bei konstantem Druck, die zweite bei konstantem Volumen, so folgen die beiden Werte für s :

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{a)} & s = \int_{T_1}^T \frac{1}{T} dT + a_1(p, T_1) \cdot \\ \text{b)} & s = \int_{T_1}^T \frac{1}{T} dT + a_2(v, T_1) \cdot \end{array} \right.$$

wobei T_1 eine von 0 verschiedene Temperatur ist. Die Konstanten $a_1(p, T_1)$ und $a_2(v, T_1)$ können, was in den Gleichungen durch Hinzufügen der Argumente angedeutet ist, bzw. vom Druck p und dem spezifischen Volumen v abhängen, außerdem natürlich beide von der Wahl von T_1 , d. h. der unteren Grenze der Integrale.

Nach der Planckschen Formulierung des Normalen Theorems in Gl. (20) muß man setzen:

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{a)} & s_{T=0} = \int_0^T \frac{1}{T} dT + a_1(p, T_0) = 0, \\ \text{b)} & s_{T=0} = \int_0^T \frac{1}{T} dT + a_2(v, T_0) = 0, \end{array} \right.$$

oder auch:

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{a)} & a_1(p, T_0) = - \int_0^{T_0} \frac{1}{T} dT, \\ \text{b)} & a_2(v, T_0) = - \int_0^{T_0} \frac{1}{T} dT. \end{array} \right.$$

Mithin können wir die beiden Gleichungen (16) schreiben:

$$(19) \quad s = \int_0^T \frac{1}{T} dT - \int_0^{T_0} \frac{1}{T} dT.$$

D. h. formal kommt die Wirkung der Planckschen Fassung des Normalen Theorems darauf hinaus, in den beiden Ausdrücken für die spez-

Beide Entropie- und die Konstanten gleich Null zu setzen und gleichzeitig die untere Grenze der Integrale gleich Null anzunehmen.

Dies hat nun selbst die fundamentale Konsequenz, daß sowohl c_p als auch c_v beim absoluten Nullpunkte verschwinden müssen, weil sonst die Integrale (77) divergieren würden. D. h. es muß sein:

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p = \lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0.$$

Diese auf dem ersten Blick höchst überraschende Behauptung hat sich durch die Forschungen der letzten 30 Jahre durchaus bestätigt. Zuerst hielt man die spezifische Wärme z. B. der Elemente für wesentlich konstant und konnte als Ausnahme von dieser Regel eigentlich nur Ber. Kohlenstoff und Selenium, die eine erhebliche Variabilität mit der Temperatur zeigten. Durch die Versuche von Berth und namentlich durch die im Verzinischen Laboratorium ausgeführten Messungen ist aber festgestellt worden, daß dieses früher als Ausnahme betrachtete Verhalten die Regel ist, und daß, soweit die Messungen heute reichen, mit Sicherheit behauptet werden kann, daß in Übereinstimmung mit (78) die spezifischen Wärmen bis zu Null abnehmen, wenn die Temperatur dem absoluten Nullpunkte hinreichend nahekommt.

In der folgenden Tabelle sind als Beispiel die Messungen der Molwärme C_p des Diamanten wiedergegeben, um nachfolgend nach einer Arbeit von Nernst¹⁾:

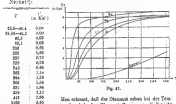


Fig. 41.

Man erkennt, daß der Diamant schon bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs eine von Null nicht mehr unterscheidbare spezifische Wärme besitzt. Ganz analoge Resultate ergaben sich auch für sämtliche anderen untersuchten Stoffe, nur beginnt beim Diamanten der schnelle Abfall früher. In der Fig. 47 sind die

¹⁾ Nernst, Der Komplexität heiler Stoffe, Ann. d. Phys. 88, pag. 280; 1911.

Molekülen der Metalle Pb, Ag, Cu, Al neben der des Diamanten als Funktionen der Temperatur aufgetragen, woraus sich ergibt, daß alle spezifischen Wärmen mit steigender Temperatur gegen Null konvergieren, wie es Gl. (56) entspricht.

Bessens letzter waren wir durch die ursprüngliche Fassung des Nernstschen Theorems zu einer Aussage über spezifische Wärmen geführt worden, nämlich der Gl. (56), die aussagte, daß beim absoluten Nullpunkte die spezifischen Wärmen streng additiv seien (Joule-Koppaches Gesetz). Unser neues Ergebnis geht weiter als die frühere Erkenntnis und umfaßt dieselbe. Denn es zeigt, daß diese Additivität dadurch entsteht kommt, daß alle spezifischen Wärmen verschwinden.

Eine grundsätzliche Bemerkung mag hier noch Platz finden.

Die durch das Nernstsche Theorem in der Planckschen Fassung erweiterte Thermodynamik vermag zwar, wie eben gezeigt, zu beweisen, daß die spezifischen Wärmen beim absoluten Nullpunkte verschwinden. Dagegen liefert sie keine Formel für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme eines gegebenen Stoffes von der Temperatur, und ein Blick auf die Fig. 47 zeigt in der Tat, daß dies nicht zu erwarten ist, da offenbar individuelle Stoffkonstanten hier mitgespielen. Der Sachverhalt ist genau derselbe wie bei der Zustandsgleichung: auch diese wird durch die Thermodynamik nicht gelöst. Hier wie dort müssen entweder empirische Ergebnisse einsetzen, oder aber es müssen detaillierte Vorstellungen über die Struktur der Materie, etwa molekulardynamische, zu Hilfe genommen werden. Darauf werden wir in dem nächsten Buche eingehen. —

Eine weitere interessante Folgerung der Planckschen Fassung des Nernstschen Theorems betrifft das Verhalten des kubischen Ausdehnungskoeffizienten fester und flüssiger Stoffe. Nach Gl. (56) des IV. Kap. auf pag. 137 ist nämlich:

$$(17) \quad \left(\frac{\beta_1}{T}\right)_T = - \left(\frac{\beta_2}{T^2}\right)_T.$$

Da nun der Ausdehnungskoeffizient α definiert ist durch

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\beta_2}{T^2}\right)_T,$$

kann Gl. (17) geschrieben werden:

$$(18) \quad \left(\frac{\beta_2}{T^2}\right)_T = - \alpha_0 \alpha.$$

Berechnen wir die linke Seite durch Differentiation der Gl. (17), so folgt:

$$(19) \quad \left(\frac{\beta_2}{T^2}\right)_T = \int_T^\infty \frac{1}{T^2} \left(\frac{\beta_2}{T^2}\right)_T dT.$$

und andererseits ist nach Gl. (37) des IV. Kapitels auf pag. 188:

$$(35) \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -T \alpha_p \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p.$$

Dementselbst hat man durch Kombination von (35) bis (33):

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\alpha_p \mu = - \int_0^T \alpha_p \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p dT$$

oder

$$\mu = \int_0^T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p dT = \mu_0 - \alpha_p,$$

d. h. $\alpha_p = 0$.

In Worten: Der Ausdehnungskoeffizient eines jeden chemisch homogenen festen oder flüssigen Stoffes ist beim absoluten Nullpunkte gleich Null. In Formel:

$$(36) \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Auch Claus' Regel ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, indem sich gezeigt hat, daß alle Ausdehnungskoeffizienten mit abnehmender Temperatur abnehmen.¹⁾ Doch ist hier eine weitere Bestätigung bei noch tieferen Temperaturen erforderlich, was experimentell aber große Schwierigkeiten bietet. Dagegen ist diese Regel aus der durch das Keplersche Theorem erweiterten Thermodynamik im Widerspruch mit den sonstigen bisher bekannten Zustandsgleichungen, z. B. der v. d. Waalschen: ein neues Argument dafür, daß deren Nützlichkeit bei tiefen Temperaturen nur eine beschränkte Bedeutung bekommt.

Genaue dieselbe Aussage wie für den Ausdehnungskoeffizienten folgt auch für den Spannungskoeffizienten. Denn nach der differentiellen Zustandsgleichung ist:

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T dp,$$

also folgt für $dp = 0$:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p = 0$$

oder, indem der Ausdehnungskoeffizient α eingeführt wird:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p + \alpha_p \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \mu = 0.$$

¹⁾ E. Grüneisen, Die chemische Ausdehnung der Metalle. Ann. d. Phys. 85, pag. 55, 1915. Man vergleiche hierzu auch die complete Zusammenstellung von Grüneisen im Handbuch der Physik, Bd. X, p. 343. (1936).

Da hier für $T = 0$ auch $\alpha = 0$ wird, während $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$, das dem Kompressibilitätskoeffizienten proportional ist, und v_0 endlich kleinem, so folgt in der Tat:

$$(64) \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0.$$

Der Spannungsbeffizient eines jeden chemisch homogenen festen oder flüssigen Stoffes ist beim absoluten Nullpunkts gleich Null. —

Für Gase und verdünnte Lösungen gilt hier wieder dasselbe, was in der vorigen Nummer gesagt wurde. Nimmt man die Gültigkeit des Gesetzes für alle Temperaturen an, so kann man Entropie für $T = 0$ nicht bestimmen. Umgekehrt die, um dem Nernstschen Theorem in der Planckschen Fassung Allgemeingültigkeit zu verleihen, so wird man zu der Folgerung gedrängt, daß bei tiefen Temperaturen „Entartungserscheinungen“ bei den idealen Gasen und verdünnten Lösungen auftreten müssen, d. h. daß sie dann von den Gasgesetzen abweichen.

Molekular-kinetische Theorie der Materie.

Th. Allgemeine Charakterisierung der Aufgabe und der Methode der kinetischen Theorie.

Die Leistung der eigentlichen Thermodynamik, wie wir sie in den vorhergehenden sieben Kapiteln dieses Bandes geschildert haben, kann man dahin charakterisieren, daß sie aus sehr allgemeinen Erfahrungswissen, dem Energieprinzip, dem Entropiesatz und dem Verbotischen Theorem, eine Fülle von Beziehungen ableitet, die zwischen den Größen bestehen, die das thermische Verhalten aller Stoffe bestimmen.

So liefert z. B. das Gesetz, daß die spezifischen Wärmen aller festen und flüssigen Körper mit abnehmender Temperatur bis zum Null-Null abnehmen: es liefert ferner Beziehungen zwischen den spezifischen Wärmen c_p und c_v , zeigt, daß $c_p > c_v$, usw. Aber sie ist andererseits nicht lastend, die funktionale Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur zu bestimmen: sie kann besten z. B. die Zustandsgleichungen nicht liefern, sie läßt die sogenannte Entropiekonstante und die chemische Konstante unbestimmt, usw.

Will man sich daher auf die theoretische Methode der Thermodynamik beschränken, so muß auf diesen Material empirisch beschafft werden.

Natürlich kann dieser Standpunkt kein endgültiger sein. Es ist wohl denkbar — und so ist in der Tat auch die historische Entwicklung gewesen —, daß man sich eine gewisse Zeit lang auf den thermodynamischen Standpunkt beschränkt, um mit voller Sicherheit diejenigen Resultate herauszuarbeiten, die ausschließlich in der reinen Thermodynamik verankert sind. Das hat den Vorteil, daß diese Ergebnisse in der allgeringsten heute denkbaren Weise begründet und nicht mit dem Wandel spezieller Vorstellungen, z. B. von Atomtheorien, verknüpft sind. Eine dauernde Beschränkung aber auf diesen Standpunkt wäre ein freiwilliger Verzicht darauf, alle speziellen Resultate, nämlich diejenigen, die von der Natur der Stoffe abhängen, theoretisch zu erhalten. Mag es dabei nicht immer ohne zweifelhafte Hypothesen abgehen, mag dieser aber das Fundament der Thermodynamik hinweggehobene wissenschaftliche Gebäude deshalb auch stürzen: Erwiderungen und Umwidlungen im

kurze der Zeit ausgesetzt sein, der Versuch einer derartigen Theorie noch jedenfalls gemacht werden. Auch hierfür gilt das Wort: „Gut nicht, sagt, der nichts gewinnt!“.

Die hier in großen Umrissen skizzierte Aufgabe hält der sogenannte „molekular-kinetischen Theorie der Materie“ an. Sie legt starrer die Vorstellung zugrunde, daß die Materie aus Molekülen, also wieder aus Atomen von, aufgebaut sein; sie macht mit andern Worten Hypothesen über die Struktur der Materie, die der eigentlichen Thermodynamik fremd sind. Anderseits macht die kinetische Theorie auch bestimmte Aussagen über die Natur der Wärmezugänge, die sie auch engere mit der kinetischen Energie der Molekularbewegung verknüpft. Auch hierin gibt sie über die Grundlagen der Thermodynamik weit klarere.

Die am weitesten ausgebildete und älteste Disziplin der molekular-kinetischen Theorie der Materie ist die sogenannte „kinetische Theorie der Gase“, die sich auf der besten geschätzten Grundlage ruht. Sie hat sich zuerst erfolgreich bemüht, weil die Gase nach Ansicht der statistischen Gesetzmäßigkeiten, die sie zeigen, offenbar weisen am einfachsten strukturiert sind und daher die zu lösenden Probleme sich als die relativ leichtesten darbieten. Jedoch hat in unserer Zeit auch die kinetische Theorie der festen Körper erhebliche Fortschritte gemacht.

In methodischer Hinsicht ist zu beachten, daß die kinetische Theorie die Gesetze der Mechanik zugrunde legt. Sie versucht also dergestalt auch die Zustandsgleichungen der Thermodynamik, z. B. den zweiten Hauptsatz, mechanisch zu begreifen. Dabei tritt ein eigentümlicher Umstand auf. Die Volumina der Materie, wie sie bei experimentellen Untersuchungen benutzt werden, enthalten eine überaus große Zahl von Molekülen. In mechanischer Hinsicht ist also ein solches Stück Materie zu charakterisieren als ein mechanisches System von außerordentlich vielen Freiheitsgraden. Das Verhalten eines mechanischen Systems ist aber von dann bestimmt, wenn sämtliche Koordinaten als Funktionen der Zeit bekannt sind, wenn die Kenntnis der sogenannten Anfangsbedingungen gehört. Hat also das System etwa N Freiheitsgrade, so gehören zur völligen mechanischen Bestimmung N Anfangswerte der Koordinaten und N Anfangswerte der Geschwindigkeiten, im ganzen also $2N$ Bestimmungsstücke, d. h. die exakte Kenntnis der Lage und Geschwindigkeit jedes einzelnen Moleküls zu einer bestimmten Zeit.

Es ist unsern Mitteln indessen unmöglich, sich eine derartige detaillierte Kenntnis zu verschaffen, und die Erfahrung zeigt, daß wir für unsere Bedürfnisse auch mit viel weniger Angaben auskommen. Zum Beispiel ist das thermodynamische Verhalten eines Gases bestimmt, wenn wir seine Temperatur und seine Dichte kennen. Kalorienwerte brauchen wir also die Lage und Geschwindigkeiten aller Moleküle zu kennen; es wird sich vielmehr zeigen, daß gewisse Aussagen über das „mittlere“ Verhalten genügen. Mit andern Worten: Wir besitzen nicht die volle

mechanische Erreichte des Systems, sondern nur eine partielle Kenntnis (nämlich die der mechanischen Gesetze) und eine partielle Unkenntnis (nämlich der Anfangswerte). Die partielle Unkenntnis muß und kann weitgemacht werden durch gewisse Annahmen, die auf Wahrscheinlichkeitsüberlegungen beruhen. Neben den Gesetzen der Mechanik treten also die Gesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung in der molekularkinetischen Theorie der Materie auf.

Es muß noch ein Wort über die Anwendung der Gesetze der Mechanik auf die Moleküle, d. h. auf außerordentlich kleine Massen und sehr große Kraftfelder, gesagt werden. Sie unterliegt von vornherein dem Bedenken, daß wir Gesetze, die an verhältnismäßig großen Massen und kleinen Kraftfeldern gewonnen sind, da anzuwenden, wo sie möglicherweise nicht mehr gelten. Dieses Bedenken kann a priori nicht widerlegt werden. Wir haben eben keine andere Möglichkeit, weiter zu kommen. Andererseits müssen wir eben deshalb darauf gefaßt sein, auf Erscheinungen zu stoßen, die uns in der Annahme zwingen, daß für die Bewegungen der Moleküle andere Gesetze gelten, als die uns bekannten der klassischen Mechanik. In der Tat haben sich solche Tatsachen gezeigt, und wir werden im letzten Kapitel genauer darauf eingehen.

Im nächsten Kapitel behandeln wir zunächst die kinetische Theorie der Gase auf der hier angegebenen Grundlage.

Achtes Kapitel.

Elementare kinetische Theorie der Gase.

§6. Die Zustandsgleichung der idealen Gase.

Nach Aussage der Erfahrung besitzen die sogenannten idealen Gase die einfachste Zustandsgleichung von allen bekannten Stoffen. Es ist daher natürlich, wenn wir mit der Behandlung dieser Stoffe beginnen.

Dazu müssen wir uns zunächst eine Vorstellung darüber bilden, welches die Natur der idealen Gase ist. Zunächst nehmen wir im Rahmen der allgemeinen Vorstellungen der molekularkinetischen Theorie an, daß in jedem endlichen Gasvolumen eine sehr große Zahl von Molekülen vorhanden ist. Im allgemeinen werden sie Kräfte aufeinander ausüben; von den Molekülen der idealen Gase jedoch wollen wir annehmen, daß keinerlei Kräfte zwischen ihnen wirksam sind; jedes Molekül ist also ein Individuum für sich. Die Bewegung eines jeden Moleküls muß daher bei Abwesenheit äußere Kräfte gleichförmig und geradlinig sein, solange es nicht mit einem andern oder mit der Wand zusammenstößt. Seine Bahn setzt sich daher aus einer geradlinigen Strecken zusammen, die unter endlichen Winkeln aneinanderstoßen. Über die Zusammensetzung der Moleküle aus Atomen und eventuell noch kleineren Bestandteilen wollen wir an dieser Stelle noch keine weiteren Annahmen machen, obwohl sich solche allerdings später als notwendig erweisen werden. Vielmehr wollen wir der Einfachheit halber vollständig voraussetzen, daß jedes Molekül einer verschwindend kleinen Raum einnimmt, so daß wir es hinsichtlich der Beantwortung als Massenpunkt annehmen können. Bei den Zusammenstößen zweier Moleküle untereinander und mit der Wand gelten die bekannten elementaren Stoßgesetze; ihnen zufolge hängt der Verlauf von den elastischen Eigenschaften der stoßenden Körper ab. Es wird sich zeigen, daß unsere sojehst zu entwickelnde Theorie mit der Erfahrung in Übereinstimmung ist, wenn wir den Stoß als vollkommen elastisch aufassen. Wir wollen daher die Moleküle etwa als vollkommen elastische Kugeln betrachten, denen wir überdies, wie es beim elementaren Stoß so geschehen pflegt, die Eigenschaft vollständige Glätte zuschreiben. Auch die Wände seien vollkommen elastisch und glatt. Selbstverständlich sind wir uns klar darüber, daß die Verhältnisse in der Natur viel komplizierter liegen; die Moleküle sind in Wirklichkeit

nicht beige elastischen glatten Kugeln, und vollkommen glatte elastische Wände gibt es auch nicht. Beide Annahmen werden nur gemacht, um den Rechenapparat ein ungefähr vereinfachtes Modell des idealen Gases zugrunde zu legen.

Im Grunde genommen sind unsere Resultate noch abstrakter, als es nach diesem speziellen Anschauung scheinen könnte. Denn die Grundgesetze des elastischen Stoßes sind die, daß weder die Bewegungsgröße noch die Energie durch den Stoß geändert wird (Erhaltung des Impulses und der Energie). Mehr wird auch im folgenden nicht bemerkt. Alle Annahmen über die Natur der Moleküle, die mit diesen beiden Erhaltungssätzen im Einklang sind, würden also zu wesentlich denselben Resultaten führen wie die im Text formulierten Annahmen. Z. B. könnten wir die Moleküle als Kraftzentren betrachten, von denen Kräfte ausgehen, die einer Funktion der Entfernung proportional sind: Maxwell hat eine Gastheorie entwickelt, in der diese Kräfte umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung sind.

Auf der Grundlage dieser Voraussetzungen sieht man zunächst ein, daß ein Gas auf die Wände des einschließenden Gefäßes einen Druck ausüben muß. Denn die Gasmoleküle stoßen auf die Wand und prallen von derselben zurück, wobei die Bewegungsgröße oder Impuls an dieselbe abgibt. Durch diese Stöße bzw. den mitgeteilten Impuls würde die Wand in Bewegung geraten, wenn sie nicht von außen durch eine konstante Kraft festgehalten wurde, die also den Stoßen das Gleichgewicht hält. Diese Kraft, bezogen auf die Flächeneinheit, nennen wir den Druck des Gases. Die obige Anschauungsweise ist nicht ganz genau. Denn die Stöße auf die Wand teilen derselben den Impuls in diskontinuierlicher Weise mit, so daß die Bewegung der Wandung unter dem Einfluß ein mittels leicht komplizierter Tausch von wurde. Wir können davon jedoch in strengster Hinsicht auch gar nicht das Gleichgewicht halten durch eine konstante Kraft bzw. einen konstanten Druck; denn hält das Gleichgewicht vielmehr den zeitlichen Mittelwert der Stoßimpulse, ist also selbst ganz genommen ein zeitlicher Mittelwert.

Es wird unsere erste Aufgabe sein, den Druck zu berechnen.

Gleich hier sieht man, daß es ohne Wahrscheinlichkeitsannahmen in der Gastheorie nicht abgeht. Wenn wir nämlich den Anfangszustand aller Moleküle kennen würden, so würden wir konstante sein, mit absoluter Genauigkeit ausgeben, wie viele Moleküle, unter welchen Richtungen, mit welchem Geschwindigkeiten usw. auf eine bestimmte Stelle der Wand in einem gegebenen Augenblicke auftrifften. Infolge unserer Unkenntnis des Anfangszustandes müssen wir Hypothesen an dessen Stelle setzen, die die Form von Wahrscheinlichkeitsannahmen haben.

Zunächst wollen wir annehmen, daß im Gleichgewichte — in Abwesenheit äußerer Kräfte — die Moleküle jedesseits des Raumes zur Verfügung stehendes Volumen V gleichmäßig erfüllen, d. h. daß in jedem Volumenelement dV die Anzahl der darin enthaltenen Moleküle dN

sich zur Gesamtzahl N verhält wie ΔV zu V ; es soll mit andern Worten die Gleichung bestehen:

$$(1) \quad \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta N}{N} \cdot f$$

Nennen wir also v die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, so ist demgemäß zu setzen:

$$(1a) \quad v = \frac{N}{V} \cdot f$$

Auf die Frage, inwieweit die durch die Gl. (1) bestimmte gleichmäßige Verteilung der Moleküle als exakt zutreffend betrachtet werden kann, kommen wir später zurück.

Zu der Gl. (1) ist eine grundsätzliche Bemerkung zu machen, die auch im folgenden immer wieder Geltung hat. Die Größe ΔV nämlich kann nicht beliebig klein



Fig. 28.

gemessen werden, man kann insbesondere mit ihr nicht zur Grenze 0 übergehen, da dann die Gl. (1) offenbar total unzulässig würde. Denn da die Zahl der Moleküle N eine, wenn auch sehr große, so doch endliche ist, so lassen sich zweifellos so kleine Volumina ΔV abgrenzen, daß in ihnen gar kein Molekül liegt, also die Gl. (1) nicht gilt. Die Gültigkeit von (1) ist demnach geknüpft, daß ΔV innerhalb noch so groß ist, daß viele

Moleküle darin liegen. Indemselben wird es später vielfach notwendig werden, ΔV (und entsprechend andere Größen) so klein zu wählen, daß man z. B. Summen ohne merklichen Fehler in Integrale verwandeln kann. Es ist also ein Kompromiß in der Wahl der Größe selber „Makrodiffereenziale“ zu treffen. Wir werden solche im folgenden immer durch das Zeichen „ Δ “, wie durch das Zeichen „ d “ bezeichnen, um den Unterschied gegen echte Differentiale zu betonen.

Was ferner die Geschwindigkeiten der Moleküle anlangt, so sind wieder zwei Voraussetzungen notwendig. Über ihre Richtungen und über Beträge. Was die Geschwindigkeitsrichtungen anlangt, so wollen wir annehmen, daß im Gleichgewichte jede räumliche Richtung mit jeder andern gleichberechtigt ist, daß

¹⁾ Exakter würde man hier (und im folgenden) etwa so sagen: Es wird die Hypothese gemacht, daß die Verteilung der Moleküle auf das ihnen zur Verfügung stehende Volumen mit größter Wahrscheinlichkeit von der gleichförmigen Verteilung aus abliest, wenig abweichend.

also — wieder in Abwesenheit äußerer Kräfte natürlich — keinerlei Voreingrichtung im Raume für die Geschwindigkeiten existiert. Wir können uns den Sinn dieser Hypothese geometrisch anschaulich machen (Fig. 48). Denken wir uns nämlich die verschiedenen im Gas vorhandenen Geschwindigkeitsrichtungen, denn es so viele gibt als Einheitskugel, also N , von einem Punkte O aus ausgehen und schlagen um den Punkt O eine Kugel mit dem Radius 1, verlängern die Geschwindigkeitsrichtungen eventuell bis zum Durchstoß mit der Kugelfläche, so verteilen sich die Durchstoßpunkte der Geschwindigkeitsrichtungen, die wir kurz „Geschwindigkeitspunkte“ nennen wollen, in gewisser Weise über die Oberfläche der Einheitskugel. Und zwar müssen⁷⁾ nach unserer Hypothese die Geschwindigkeitspunkte gleichmäßig über die Kugelfläche verteilt sein, d. h. auf ein Element dS der Einheitskugel entfällt ein solcher Bruchteil $\frac{dS}{4\pi}$ „Geschwindigkeitspunkte“, als dem Verhältnis dS zur Oberfläche der Einheitskugel 4π entspricht; also

$$(1) \quad \frac{dS}{4\pi} N = \frac{dN}{4\pi}.$$

Auf die Einheit der Kugelfläche entfallen demgemäß $\frac{N}{4\pi}$ „Geschwindigkeitspunkte“.

Setzen wir für dS seinen bekannten Ausdruck in sphärischen Polarkoordinaten θ, φ , nämlich $dS = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$ ein, so folgt für die Zahl der Geschwindigkeitsrichtungen, die, wie wir kurz sagen wollen, „in das Intervall zwischen θ und $\theta + d\theta$ sowie φ und $\varphi + d\varphi$ fallen“, nach (1) der Wert:

$$(2a) \quad d_1 N = \frac{N}{4\pi} \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi.$$

Aus diesem Ausdruck können wir nun auch sofort die Zahl $d_2 N$ derjenigen Geschwindigkeitsrichtungen berechnen, „die mit einer festen gegebenen Richtung im Raume Winkel zwischen θ und $\theta + d\theta$ bilden“. Das sind dP_θ, dP , wenn wir als die feste Richtung in der Figur die Richtung OX nehmen, geometrisch gesprochen, diejenigen Geschwindigkeitspunkte, die auf der Kugelfläche von der Breite θ liegen, die aus dem Flächenelemente $dS = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$ durch Integration über φ von θ bis 2π erhalten wird. Demgemäß ist

$$(2) \quad d_2 N = \frac{N}{4\pi} \sin \theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{N}{2} \sin \theta \cdot d\theta$$



Fig. 48.

⁷⁾ Vgl. das Anm. 1 auf pag. 160.

die gemittelte Anzahl. Auf das Kubikcentimeter enthalten davon:

$$(4) \quad A_{\theta} v = \frac{A_0}{\sqrt{\pi}} \frac{v}{v_0} = \frac{v}{v_0} \sin \theta \, d\theta.$$

Man erkennt aus diesen Betrachtungen folgendes:

Die (wahrscheinliche) Zahl der Geschwindigkeitsrichtungen, die exakt eine feste unendliche Richtung (θ, φ) haben, oder mit einer festen, unendlichen Richtung exakt den Winkel θ bilden, ist nach (3a) bzw. (3) gleich Null. Denn wir erhalten beide Werte, wenn wir in (3a) sowohl $d\theta$ als auch $d\varphi$ gleich 0 setzen, bzw. in Gl. (3) $d\theta$ gleich 0 setzen. Dieses auf den ersten Blick dem Anfänger vielleicht überraschende Ergebnis ist im Wesen unserer Wahrscheinlichkeitsannahmen begründet: es ist intuitiv „unwahrscheinlich“, daß eine Geschwindigkeit exakt eine bestimmte Richtung haben sollte oder mit einer gegebenen unendlichen Richtung exakt einen bestimmten Winkel bildet. Es ist aber natürlich möglich, daß dies trotzdem der Fall ist, und wir werden diese Frage mit Sicherheit beantworten können, wenn wir die Anfangsbedingungen genau kennen. Da das nicht der Fall ist, müssen wir uns mit der obigen Wahrscheinlichkeitsaussage begnügen, und diese erfordert also, um jetzt allgemein zu sprechen, daß wir immer eine gewisse „Intervallbreite“ in den obigen Brüchen $d\theta$ und $d\varphi$, bzw. $d\theta$ verlassen, damit wir auf der Richtungskugel nicht einen Punkt oder eine Kurve, sondern jedesmal ein flächenhaftes Gebiet erhalten. Denn durch einen bestimmten Punkt bzw. durch eine bestimmte Kurve gehen „im allgemeinen“ keine Geschwindigkeitspunkte hindurch, in einem Flächenelemente dagegen liegt eine bestimmte Anzahl davon, die dem Flächeninhalte proportional ist. Diese Erwägung wird uns im folgenden immer wieder begegnen.

Endlich haben wir auch noch Aussagen über den Betrag der Geschwindigkeit zu machen. Es ist jedenfalls klar, daß im Gleichgewichtszustande — und mit dem haben wir es hier allein zu tun — nicht alle Geschwindigkeiten gleich groß sein können, wie dies einer der ersten Begründer der Gastheorie, Kromig, der Einfachheit halber angenommen hatte. Denn selbst gesetzt der Fall, es seien in einem bestimmten Angewandte die Geschwindigkeiten aller Moleküle gleich groß, es würde doch durch die Zusammenstoße der Moleküle untereinander sehr bald wieder eine Verschiedenheit der Geschwindigkeiten auftreten. Es werden also im allgemeinen — so werden wir sagen müssen — sehr verschiedene Geschwindigkeitsbeträge, vom Werte Null ansgesprochen bis zum Werte cc , vorhanden sein; eine gewisse Anzahl von Molekülen N_1 wird einen die Geschwindigkeit v_1 , eine gewisse Zahl N_2 entsprechend die Geschwindigkeit v_2 haben; allgemein sei die Zahl der Moleküle mit der Geschwindigkeit v_i durch den Buchstaben N_i bezeichnet. Sie verteilen sich also in einem gegebenen Angewandte die möglichen Geschwindigkeitsbeträge von 0 bis cc in bestimmter Weise und die vorhandenen Moleküle, und im Gleichgewichtszustande, mit dem wir es zunächst allein zu tun haben,

wird diese Verteilung sich nicht ändern, d. h. stationär sein. Das soll nicht heißen, daß jedes Molekül dann seine Geschwindigkeit dauernd beibehält — das ist ja infolge der Zusammenstöße im allgemeinen nicht möglich —, sondern es heißt, daß die Zahlen N_1, \dots, N_i sich nicht ändern trotz der Zusammenstöße. Welches die spezielle Verteilungsgesetz ist, können wir jetzt noch unentwertet lassen, indem wir vorläufig nur diejenige Sorte von Molekülen, von der Zahl N_1 in unserer Gefäße betrachten, die gerade die Geschwindigkeit v_1 haben.

Wie wir dies im Gleichgewichtszustande von der Gesamtzahl der Moleküle gleichmäßige Raumerfüllung vorausgesetzt haben, wollen wir dies jetzt auch weitgehend für die Zahl N_1 , der hier betrachteten Moleküle fordern, so daß auf jedes Kubikcentimeter die gleiche Anzahl, nämlich $n_1 = \frac{N_1}{V}$ verteilt. Diese „1-Moleküle“ — so wollen wir die hier herausgegriffene Sorte mit der Geschwindigkeit v_1 nennen — besitzen nun noch alle möglichen Geschwindigkeitsrichtungen im Raume, und auch hier wollen wir aber unser früherer Annahme entsprechend annehmen, daß die Geschwindigkeitspunkte der 1-Moleküle allein für sich gleichmäßig über die Einheitskugel verteilt seien.

Nunmehr können wir dazu übergehen, zu berechnen, welche Bewegungsgröße pro Sekunde von diesen 1-Molekülen auf die Wand übertragen wird, das ist ja nach dem Grundgesetz der Mechanik die von dort auf die Wand ausgeübte Kraft. Die Bewegungsgröße, die von einem 1-Molekül auf die Wand übertragen wird, hängt nun offenbar von der Richtung ab, in der es auf der Wand auftrifft; wir wollen also zunächst diejenigen 1-Moleküle betrachten, die mit der Normale der Wand den Winkel θ bilden, oder, wie wir nach dem Obigen genauer sagen können, durch wir ein „Intervall“ bekommen, die mit der Normale der Wand Winkel zwischen θ und $\theta + d\theta$ bilden. Wir haben also bestimmt, welche Bewegungsgröße ein derartiges spezielles 1-Molekül beim Stoß überträgt (Fig. 35). Der Kürze halber werden wir die hier bewegengebrachten 1-Moleküle als (θ, θ) -Moleküle bezeichnen.



Fig. 35.

Es betrachte in der Figur $A\vec{D}$ der Größe und Richtung nach die Geschwindigkeit v_1 eines (θ, θ) -Moleküls; dasselbe wird in eine Komponente senkrecht zur Wand gleich $v_1 \cos \theta$ und eine parallel zur Wand gleich $v_1 \sin \theta$ zerlegt; die letztere wird durch den Stoß nicht geändert und spielt daher für die Impulsübertragung keine Rolle. Nach dem Stoßgesetze wird das Molekül so von der Wand zurückgeworfen, daß der Reflexions-

winkel \overline{CEP} gleich dem Richtswinkel $\angle BCP = \theta$ ist, wobei die Geschwindigkeit c_1 dessen Betrag nach unverändert bleibt; sie hat also jetzt die Richtung \overline{EP} , wobei \overline{EP} gleich c_1 ist, mit der Normalenkomponente $-c_1 \cos \theta$. Dazu ändert sich einfach ihr Vorzeichen.

Die Gesamtänderung der Normalenkomponente beträgt also $-2c_1 \cos \theta$, und wenn wir die Masse des Moleküls mit μ bezeichnen, ist die Änderung des Impulses des $(i\theta)$ -Moleküls gleich $-2\mu c_1 \cos \theta$; demgemäß erhält die Wand den Impuls $+2\mu c_1 \cos \theta$ durch den Stoß eines $(i\theta)$ -Moleküls. Jetzt müssen wir also noch berechnen, wie viele $(i\theta)$ -Moleküle in der Sekunde mit der Wand vom Stoß kommen; diese Zahl, mit dem Impuls $2\mu c_1 \cos \theta$ multipliziert, gibt dann die Impulsänderung der Wand pro Sekunde, d. h. die auf sie von den Molekülen ausgeübte Kraft an.

Wie viele $(i\theta)$ -Moleküle treffen also in einer Sekunde auf die Wand, d. h. wie viele i -Moleküle tun dies unter Winkeln zwischen θ und $\theta + d\theta$? Im Kubikzentimeter sind $c_1 i$ Moleküle vorhanden. Von diesen bilden mit einer festen Richtung, also hier mit der Normalen der Wand, Winkel zwischen θ und $\theta + d\theta$, d. h. sind $(i\theta)$ -Moleküle nach Gl. (4):

$$(5) \quad \frac{c_1}{2} \sin \theta d\theta = \frac{N_1}{2} \sin \theta d\theta.$$

Zerlegen wir nun (Fig. 21) über der Flächeneinheit der Wand einen schiefen Zylinder mit der Seitenlänge c_1 , so kommen offenbar alle die $(i\theta)$ -Moleküle und nur die $(i\theta)$ -Moleküle in einer Sekunde zum Stoß mit der Wand, die im Beginn innerhalb dieses Zylinders liegen; derselbe hat

das Volumen $c_1 \cos \theta$. Da nun nach (5) im Kubikzentimeter $\frac{N_1}{2} \sin \theta d\theta$ $(i\theta)$ -Moleküle enthalten sind, so sind in unserem Zylinder im ganzen vorhanden

$$(6) \quad \frac{N_1}{2} c_1 \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (i\theta)\text{-Moleküle,}$$

und diese Zahl $(i\theta)$ -Moleküle kommt in der Sekunde zum Stoß mit der Flächeneinheit der Wand. Da jedes dieser Moleküle den

¹⁾ Indem wir hier $c_1 = \frac{N_1}{2}$ setzen, machen wir von der Voraussetzung Gebrauch, daß auch die i -Moleküle für sich allein den Raum gleichmäßig erfüllen, und indem wir Gl. (4) auf die i -Moleküle allein anwenden, setzen wir die gleichmäßige Verteilung des Geschwindigkeitspunktes allein auf der Richtungsgeraden gefordert. Man sieht also, daß diese Voraussetzung notwendig notwendig war.

Impuls $\vartheta m c_1 \cos \theta$ auf die Wand überträgt, ist die sekundliche Impulsänderung der Flächeneinheit der Wand durch die $(\frac{1}{2}N)$ -Moleküle:

$$(7) \quad \mu c_1^2 \frac{N}{V} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos^2 \theta \, d\theta = \mu c_1^2 \frac{N}{V} \sin \theta \cos^2 \theta \, d\theta.$$

Lassen wir nun θ der Reihe nach alle möglichen Richtungen annehmen — das sind nach Aussage der Figur alle Werte zwischen 0 (normaler Stoß) und $\frac{\pi}{2}$ (tangentialer Stoß) —, d. h. integriert man Gl. (7) über θ zwischen den genannten Grenzen, so bekommen wir für die von sämtlichen 1-Molekülen auf die Flächeneinheit der Wand ausgeübte Kraft den Wert:

$$(8) \quad \mu \frac{1}{V} \frac{N}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos^2 \theta \, d\theta = \frac{\mu N}{V} \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{3} \mu n_1 c_1^2.$$

Bilden wir jetzt die analogen Ausdrücke für die Moleküle mit allen übrigen Geschwindigkeiten und addieren alle zusammen, so finden wir endlich für den Druck p des Gases auf die Wand den Ausdruck:

$$(9) \quad p = \frac{1}{3} \frac{\rho}{V} \sum_i N_i c_i^2 = \frac{\rho}{3} \sum_i c_i^2.$$

Vertauschen wir unter \bar{c}^2 den Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate im Gas, das sogenannte „mittlere Geschwindigkeitsquadrat“, so kann diese Gleichung (9) geschrieben werden:

$$p = \frac{1}{3} \rho \bar{c}^2 \sum_i \frac{N_i}{V} = \frac{1}{3} \rho \bar{c}^2 \sum_i n_i,$$

oder, da $\sum_i N_i = N$, d. h. gleich der Gesamtzahl der Moleküle, $\sum_i n_i = n$ die Anzahl im Kubikzentimeter ist:

$$(11) \quad p = \frac{1}{3} \rho \frac{N}{V} \bar{c}^2 = \frac{1}{3} \rho n \bar{c}^2.$$

μN bedeutet darin offenbar die Gesamtmasse M des Gases, und $\frac{\mu N}{V} = \frac{M}{V} = \rho$ die Masse pro Volumeneinheit, d. h. die Dichte ρ , und diese ist gleich dem umgekehrten Werte des spezifischen Volumens v : also hat man schließlich noch die folgenden Formen der Gleichung (11):

$$(12) \quad \begin{cases} p = \frac{1}{3} \rho \bar{c}^2, & \text{oder} \\ p v = \frac{1}{3} \bar{c}^2. \end{cases}$$

Es ist hierbei zu beachten, daß \bar{c}^2 keineswegs mit der Größe $\langle c \rangle$, d. h. mit dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit verwechselt werden darf. Ferner ist klar, daß der Wert von \bar{c}^2 , sowie auch der von $\langle c \rangle$, wie schließlich überhaupt alle auf die Geschwindigkeit bezüglichen Mittelwerte erst dann wirklich angegeben werden können, wenn das hier noch unbekannt gebliebene Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten bestimmt

wurden ist. Nachdem diese Lücke ausgefüllt sein wird, werden wir die gesamte Mischtheorie direkt ableiten können.

Zeigen wir nun zum Vergleich mit (12) die experimentell für die idealen Gase geltende Zustandsgleichung her, die nach Kap. II 61 (38) auf pag. 58 so geschrieben werden kann:

$$(13) \quad p v = R T,$$

wo T die absolute Temperatur und R eine Konstante bedeutet, die nach von Gas zu Gas sich ändert, nämlich umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ist.²⁾ Damit (12) und (13) übereinstimmen, haben wir offenbar \bar{P} der absoluten Temperatur proportional zu nehmen, also zu setzen:

$$(14) \quad \bar{P} = \frac{2}{3} R T.$$

Dies kann man noch etwas anders formulieren. Unter dem von uns gemachten Annahmen ist die Gesamtenergie, oder wie wir früher sagten, die „kinetische Energie“ U des Gases gleich der Summe der kinetischen Energien der fortschreitenden Bewegung der einzelnen Moleküle, abgesehen von einer Konstanten, die den Betrag etwaiger innermolekularer Energie angibt, die von der Temperatur unabhängig ist und die wir U_0 nennen wollen. Wir können also schreiben:

$$(15) \quad U = \frac{1}{2} \sum N_i v_i^2 + U_0 = \frac{1}{2} N \bar{P} + U_0,$$

woraus in Verbindung mit (14) folgt:

$$(16) \quad U = \frac{3}{2} p N T + U_0,$$

d. h. die absolute Temperatur T ist proportional der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung. Dies nehmen wir von jetzt ab als Definition der absoluten Temperatur an, die damit ihre mechanische Deutung gefunden hat. Diese Festsetzung ist eine Grundannahme der kinetischen Theorie überhaupt.

Damit geht man in der Tat (12) in (38) über, und unsere Aufgabe kann insofern als erledigt angesehen werden, als wir bis auf die gesamte Bestimmung der Konstanten R die Zustandsgleichung der idealen Gase gewonnen haben. Im wesentlichen geht die obige Untersuchung auf Clausius zurück, wenn auch schon vorher Kronig denselben Resultat erhalten hatte, aber unter Zugrundelegung unzulässiger Annahmen über die Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle und über die Verteilung der Geschwindigkeitsrichtungen im Raume.

In der obigen Untersuchung ist übrigens stillschweigend angenommen, daß das Gas einheitlich sei, d. h. aus lauter gleichartigen Molekülen

²⁾ D. h. $R = \frac{R}{m}$, wo R eine absolute Konstante und m das Molekulargewicht

ist, wie aus dem Vergleich mit (1) (38) des II. Kapitels auf pag. 51 hervorgeht. Doch wollen wir diese vollständige Begründung hier nicht bringen, sondern später (§8, 85) aus der kinetischen Theorie ableiten.

besteht. Ist dies nicht der Fall, sondern sind mehrere Moleküllarten vorhanden, die wir durch einen Index voneinander unterscheiden wollen, d. h. haben wir es mit einem Gemisch zu tun, so tritt an Stelle der all. (11) die folgende, wie man durch ganz entsprechende Überlegungen findet:

$$(11a) \quad p = \frac{1}{3} (m_1 n_1 \overline{c_1^2} + m_2 n_2 \overline{c_2^2} + \dots) = \sum_j p_j, \quad n_j \overline{c_j^2},$$

und entsprechend verallgemeinert auch die Gleichung (12) in die folgende:

$$(12a) \quad U = \frac{1}{2} T \sum_j p_j, \quad R_j, \quad R_j' + U_j.$$

Auf beide Gleichungen werden wir in Nr. 58 noch eingehend zurückkommen, wo uns ein neuer Satz gestattet wird, beide Formeln zu vereinfachen und weitere Schlüsse zu ziehen.

Kl. Die Virialgleichung von Clausius.

Clausius hat auch noch ganz andereartige Überlegungen angegeben, aus ebenfalls die Zustandsgleichung der idealen Gase zu erhalten, die von großen Vorteilen sind, da hierbei gar keine speziellen Voraussetzungen über die Konstitution der Moleküle gemacht werden. Sie können vielmehr beliebige Gestalt und Zusammensetzung haben.

Für den Schwerpunkt jedes Moleküls von der Masse μ gelten die Gleichungen der Dynamik:

$$(17) \quad \begin{cases} \mu \ddot{x} = X, \\ \mu \ddot{y} = Y, \\ \mu \ddot{z} = Z, \end{cases}$$

wo die Punkte Ableitungen nach der Zeit und X, Y, Z die Komponenten für auf das Molekül wirkenden äußeren Kräfte sind. Erweitern wir die Gleichungen mit bzw. x, y , und z , so folgt:

$$(18) \quad \begin{cases} \mu x \ddot{x} = Xx, \\ \mu y \ddot{y} = Yy, \\ \mu z \ddot{z} = Zz. \end{cases}$$

Nun ist aber:

$$\mu x \ddot{x} = \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\mu}{2} x^2 \right) - \mu \dot{x}^2, \quad \text{und entsprechend für } \mu y \ddot{y} \text{ und } \mu z \ddot{z},$$

womit die Gleichungen (18) abgefaßt in:

$$(19) \quad \begin{cases} \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\mu}{2} x^2 \right) - \frac{\mu}{2} \dot{x}^2 = \frac{1}{2} Xx, \\ \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\mu}{2} y^2 \right) - \frac{\mu}{2} \dot{y}^2 = \frac{1}{2} Yy, \\ \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\mu}{2} z^2 \right) - \frac{\mu}{2} \dot{z}^2 = \frac{1}{2} Zz, \end{cases}$$

durch deren Addition schließlich folgt:

$$(30) \quad \frac{E}{4} \frac{d^2}{dt^2} (x^2 + y^2 + z^2) - \frac{E}{2} (x^2 + y^2 + z^2) = \frac{1}{2} (Xx + Yy + Zz).$$

Diesen Ausdruck vereinfachen wir nun über alle Mikrokinale des Gases und erhalten:

$$\frac{E}{4} \sum \frac{d^2}{dt^2} (x^2 + y^2 + z^2) - \frac{1}{2} \sum p^2 = \frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz).$$

Multiplizieren wir endlich mit dem Zeitelement dt und integrieren über das lange Zeit τ , so wird die letzte Gleichung:

$$\frac{E}{4} \sum \int_{\tau}^{\tau'} \frac{d^2}{dt^2} (x^2 + y^2 + z^2) dt - \sum \int_{\tau}^{\tau'} p^2 dt = \frac{1}{2} \sum \int_{\tau}^{\tau'} (Xx + Yy + Zz) dt,$$

oder, wenn wir durch die sehr große Zahl τ dividieren:

$$\frac{E}{4} \sum \left[\frac{1}{\tau} (x^2 + y^2 + z^2) \right]_{\tau}^{\tau'} - \frac{1}{\tau} \sum \int_{\tau}^{\tau'} p^2 dt = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\tau} \sum \int_{\tau}^{\tau'} (Xx + Yy + Zz) dt.$$

Seien wir nun voraus, daß alle Koordinaten und Geschwindigkeiten unterhalb einer endlichen Grenze bleiben, so wird schließlich für sehr große τ das erste Glied beliebig klein, während die anderen beiden endlich bleiben. Das zweite Glied stellt den zeitlichen Mittelwert der gesamten kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung dar, den wir durch $\sum \frac{E}{4} \overline{p^2}$ bezeichnen, das Glied auf der rechten Seite ist entsprechend

der zeitliche Mittelwert der Summe $\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$, den wir ebenso durch $\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$ andeuten. Dem horizontalen Strich, der durchgehend eine Mittelwertbildung anzeigt, haben wir hier noch den Buchstaben „ τ “ angehängt, um zu betonen, daß es sich hier, im Gegensatz zu den Mittelwerten der vorigen Nummer (die man als „Schwärmittel“ bezeichnet, weil sie über die ganze Schwärze der Gesamtheit gebildet sind), um „Seitenmittel“ handelt. Hier ist offenbar

$$\sum \frac{E}{4} \overline{p^2} = \sum \frac{E}{4} p^2.$$

wel die Beziehungen über die zeitlichen Mittelwerte und die zeitliche Integration (d. h. die zeitliche Mittelbildung) miteinander verknüpft werden können, und so nimmt die letzte Gleichung die Gestalt an:

$$(31) \quad \sum \frac{E}{4} p^2 + \frac{1}{2} \overline{\sum (Xx + Yy + Zz)} = 0.$$

Der Ausdruck

$$- \frac{1}{2} \overline{\sum (Xx + Yy + Zz)}$$

nennt Clausius das „Vital“ des mechanischen Systems, und Gl. (31) läßt sich dahin zusammenfassen, daß das Seitenmittel der kinetischen Energie eines Systems gleich dem Vital desselben ist.

Wir wollen nun dieses Bein auf ein ideales Gas anwenden, das etwa in einem parallelepipedischen Gefäße mit den Kantenlängen a, b, c eingeschlossen sei, also das Volumen $V = abc$ besitzt. Die Kanten a, b, c seien parallel den Koordinatenachsen orientiert. (Fig. 31.)

Nun wollen auch wieder in der vorigen Nummer gegebenen Definition eines idealen Gases im Innern denselben, d. h. zwischen den Molekülen, keinerlei Kräfte, dies werden vielmehr nur von der Wand bei den Stoßen auf die Moleküle ausgeht; der mittlere Mittelwert dieser Kraft pro Flächeneinheit sei gleich p . Bestimmen wir nun das Virial für unser Gas von, so haben wir nur die Wandflächen in Betracht zu ziehen. Nehmen wir zunächst die beiden einander gegenüberliegenden, in der Figur schraffierten, von denen die eine in der yz -Ebene liegt, für die also $x = 0$ ist, die andere dagegen in der Ebene $x = a$ sich be-

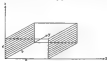


Fig. 31.

findet. Für die erstere ist p in die Richtung der positiven x -Achse, für die letztere in Richtung der negativen x -Achse gerichtet; für die erstere ist also $\sum (Xx)_{\text{inn}} = +p \cdot b \cdot c \cdot 1 = 0$, für die zweite dagegen ist $\sum (Xx)_{\text{inn}} = -p \cdot b \cdot c \cdot 1 = -pV$. Daraus denselben Wert erhält man noch für die beiden anderen Seitenpaare, so daß schließlich für das Virial folgt:

$$(24) \quad -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz) = \frac{1}{2} pV,$$

also durch Einsetzen in (14):

$$(25) \quad pV = \frac{1}{2} \sum p \bar{r}^2,$$

Andererseits findet man aus (11):

$$(26) \quad pV = \frac{1}{2} N k T \bar{r}^2,$$

wo wir jetzt der größeren Deutlichkeit halber der Größe \bar{r}^2 den oberen Index „ r “ beigefügt haben, um hervorzuheben, daß es sich dabei um ein „Schwermetall“ handelt. Gleichung (21) kann man auch schreiben:

$$pV = \frac{1}{2} \sum p \bar{r}^2,$$

und der Vergleich mit (25) ergibt:

$$\bar{r}^2 = \bar{r}^2,$$

d. h. eine Beziehung zwischen Teilchenzahl und Schmelzwert des flüchtigsten, kugelförmigen eines Molekels, eines Molekels, die uns in allgemeinerer Form im X. Kapitel noch weiter beschäftigen wird.

Man erkennt aus dieser Darlegung besonders gut, daß der Druck p als ein mittlerer Mittelwert aufgestellt werden kann, da er aus dem Virial resultiert.

Wir haben diese Methode hier nur skizziert aus dem Grunde angeführt, weil man leicht erkennt, wie man mittels derselben auch zu einer Zustandsgleichung nichtidealer Gase gelangen kann, zwischen denen Molekülen also Kräfte wirken. Diese sind dann in den Ausdruck des Virials mit aufzunehmen.

II. Einfluss aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung.¹⁾

Obwohl wir im Vorstehenden mehrfach Wahrscheinlichkeitszustände gemacht haben, haben wir dennoch den Begriff der „mathematischen Wahrscheinlichkeit“ nicht explizit benutzt. Da wir also im folgenden die wichtigsten Sätze der mathematischen Theorie der Wahrscheinlichkeit brauchen werden, wollen wir jetzt die Grundlagen dieser Theorie kurz darlegen.

Von „Wahrscheinlichkeit“ im Gegensatz zu „Bestimmtheit“ oder „Gewißheit“ kann überhaupt nur geredet werden bei Ereignissen, bei denen nicht alle Bedingungen ihres Eintreffens bekannt sind, d. h. bei partieller Unkenntnis der Verhältnisse, wie wir das schon hervorgehoben haben. Das ist z. B. der Fall, wenn wir mit einem gewöhnlichen Würfel „würfeln“. Dabei sind die mechanischen Bedingungen so kompliziert, daß sie nicht überblickt werden können; daher können wir nicht mit Sicherheit angeben, welche Augenzahl bei dem Wurf oben liegen wird, sondern wir können dies nur eine „wahrscheinliche“ Aussage machen.

Am Beispiel des Würfels wollen wir die für das folgende notwendige Begriffe skizzieren.

Als einen homogenen, möglichst genau gearbeiteten Würfel wähle eine große Anzahl von Malen, etwa N -mal, gewürfelt. Dabei wurde N_1 -mal eine Eins, N_2 -mal eine Zwei, \dots N_6 -mal eine Sechse geworfen, so daß $N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 = N$ ist. Man bezeichnet N_1 als „Absolutzahl“, $\frac{N_1}{N}$ als „relative Häufigkeit“ für das Auftreten des „Körperwerts“ oder „Merkmals“ Eins.

¹⁾ Vgl. etwa Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung, deutsch von G. Lichnerowicz, Leipzig und Berlin 1913, E. G. Tschebyscheff, E. Cantor, Wahrscheinlichkeitsrechnung und ihre Anwendung, Leipzig und Berlin, E. G. Tschebyscheff, E. Wronski, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kombinatorik, Leipzig 1904, v. Mises, Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Math. Zeitschrift, Bd. 5, 1919.

Über analog sind natürlich die Beziehungen für $N_2, \dots, N_k, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_k}{N}$. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß die relative Häufigkeit $\frac{N_i}{N}$ ($i = 1, \dots, k$) annähernd konstant bleibt, wenn man die Anzahl N der Würfe immer größer werden läßt. Man findet z. B. im obigen Falle statt

$$\frac{N_1}{N} \approx \frac{1}{6}; \quad \frac{N_2}{N} \approx \frac{1}{6}; \quad \dots \quad \frac{N_6}{N} \approx \frac{1}{6}.$$

Wurde man also 600mal ($N = 600$), so wird man $N_1 = 100$ finden; Wurde man 6000mal ($N = 6000$), so wird $N_1 = 1000$ werden, und so fort; dieselben Zahlen erhält man für N_2 bis N_6 .

Entsprechend dieser Erfahrungstatsache macht man nun das Postulat: Die relative Häufigkeit eines Ereignisses (oder Merkmales) hat für $N \rightarrow \infty$ einen Grenzwert. (In unserem Falle wurde also für alle sechs Merkmale „Eins“ bis „Sechs“ dieser Grenzwert ein bestimmter sein.) Daraus schließt sich nun unmittelbar in der sogenannten statistischen Definition der mathematischen „Wahrscheinlichkeit“: Der Grenzwert der relativen Häufigkeit $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$ heißt die Wahr-

scheinlichkeit w_i für das Auftreten des Merkmales i . In unserem speziellen Falle ist also $w_1 = w_2 = \dots = w_6 = \frac{1}{6}$, und gleichzeitig ist $w_1 + w_2 + \dots + w_6 = 1$. Aus der obigen Definition der Wahrscheinlichkeit folgt sofort, daß es im obigen Beispi mit Einschluß der Grenzen 0 und 1 sein muß. In unserem Falle ist z. B. die Wahrscheinlichkeit, das Vorkommen der Zahlen Eins bis Sechs zu verurteilen, gleich

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{N} = 1.$$

d. h. gleich der Gewißheit, da bei jedem Wurf notwendig eine der Zahlen 1 bis 6 betrachtet werden muß.

Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit, keine der Zahlen Eins bis Sechs zu verurteilen, gleich $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{0}{N} = 0$, da es unmöglich ist, keine der Zahlen zu erhalten. Das gilt allgemein: Ist ein Ereignis gewiß, so ist seine Wahrscheinlichkeit $w = 1$, ist es unmöglich, so ist $w = 0$.

Diese einfachen Verhältnisse komplizieren sich, wenn der betrouete Wurf inhomogen oder in einer Form von einem geometrischen Wurf abweichend ist. Dennoch bleiben, wie die Erfahrung zeigt, die relativen Häufigkeiten $\frac{N_i}{N}$ bei wachsendem N konstant. Sie sind aber natürlich voneinander verschieden. Ist z. B. die Fläche mit der Augenzahl „Eins“ die größte, die mit der Zahl „Drei“ die kleinste Fläche unseres „unregelmäßigen“ Wurfs, so wird $\frac{N_1}{N}$ um einen Wert abweichen, der größer als $\frac{1}{6}$ ist, und $\frac{N_3}{N}$ ebenso um einen Wert, der

kleiner als $\frac{1}{2}$ ist. Es sei etwa $\frac{N_1}{N} = \frac{1}{3}$, $\frac{N_2}{N} = \frac{1}{3}$. Auch hier kann man also

$$\pi_1 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1}{N}, \quad \pi_2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_2}{N}, \quad \text{setzen.}$$

Wieder der Unterschied gegen früher besteht nur darin, daß die so definierten Wahrscheinlichkeiten nicht mehr alle einander gleich sind; dagegen bleibt natürlich die Gleichung

$$\pi_1 + \pi_2 + \dots + \pi_k = 1$$

bestehen. Man macht sich leicht klar, daß es so in allen Fällen ist und daß unsere Wahrscheinlichkeitsdefinition allgemein genug ist, um überall verwendbar zu sein.

Über das bisher besprochene hinaus liegt aber die Befahrung noch folgendes: Laßt man nicht sämtliche Würfe gelten, sondern etwa nur den ersten, dritten, fünften ..., und bestimmt man wieder die relativen Häufigkeiten, so findet man ungefähr denselben Werte wie vorher. Man ist daher berechtigt anzunehmen, daß auch die Grenzwerte der relativen Häufigkeiten, d. h. die Wahrscheinlichkeiten, bei der obigen „Auswahl“ der Würfe ungeändert bleiben. Dasselbe zeigt sich, wenn man etwa nur den zweiten, vierten, sechsten ... Wurf gelten läßt, oder nur die Würfe, die Primzahlen entsprechen, usw. usw., wenn man die Würfe nach irgend einem mathematischen Ordnungsprinzip willkürlich aussucht: In allen diesen Fällen bleiben die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Ereignisse ungeändert. In diesem Sinne der Unveränderlichkeit der Wahrscheinlichkeitswerte bei einer gewissen Anzahl Schranken setzt sich das, was man die „Zufälligkeit“ des Ereignisses nennt.

Wären nämlich die Ereignisse nicht „zufällig“, sondern in gewissermaßeniger Weise von dem Index der Würfe (d. h. von dem Auswahlprinzip) abhängig, so daß z. B. jeder erste, dritte, fünfte ... Wurf eine „Eins“, jeder zweite, sechste, vierte ... eine „Zwei“ bedeuete, so würden sich die Wahrscheinlichkeiten offenbar total ändern. Und zwar würden im ersten Falle $\pi_1 = 1$, $\pi_2 = \dots = \pi_k = 0$ werden, dagegen im zweiten Falle sich $\pi_1 = 1$, $\pi_2 = \pi_3 = \dots = \pi_k = 0$ ergeben.

Durch die obigen Überlegungen dürfte der Begriff der Wahrscheinlichkeit und der Zufall hinreichend klargestellt sein, und wir wollen nun das Grundproblem der Wahrscheinlichkeitstheorie aufstellen. Es kann folgendermaßen formuliert werden: Das Grundproblem der Wahrscheinlichkeitstheorie ist es, aus gegebenen bekannten Wahrscheinlichkeiten — sagen wir: „Ausgangswahrscheinlichkeiten“ — nach mathematischen Gesetzen andere Wahrscheinlichkeiten abzuleiten⁷⁾. Die Festlegung der Ausgangswahrscheinlich-

⁷⁾ Streng ist es ja z. B. auch in der Mechanik: Dort wird aus der Anfangslage und der Anfangsgeschwindigkeit nach dem mechanischen Gesetze Lage und Geschwindigkeit zu jeder beliebigen Zeit t berechnet.

beiden ist dagegen nicht Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung, sondern der Physik; sie geschieht auf Grund der Erfahrung, eventuell einer Hypothese, wenn nicht genügende Erfahrung vorliegt. (Diese Hypothese muß dann natürlich den Hervorhebung an der Erfahrung entsprechen.) In der Theorie der Gleichgewichte (z. B. beim Würfeln) werden die Ausgangswahrscheinlichkeiten etwa durch Symmetriebetrachtungen bestimmt (beim idealen Wurfel läßt sich kein Grund für Bevorzugung einer bestimmten Fläche derselben angeben); in der Statistik der Lebensversicherungen geschieht die Festsetzung durch direktes Abzählen (indem man gemäß der Wahrscheinlichkeitsdefinition die relative Häufigkeit an dem empirischen Material bestimmt und dementsprechend die Grenzwerte findet).

Üben wir nun wieder auf das Würfeln mit einem geometrischen Wurfel etwas näher ein! Die Ausgangswahrscheinlichkeiten w_1, w_2, \dots, w_6 werden in diesem Falle, wie oben erwähnt, aus Symmetriegründen alle gleich, und zwar gleich $\frac{1}{6}$ angenommen. Nach dieser Festlegung kann man nun z. B. das folgende wahrscheinlichkeitstheoretische Problem stellen: „Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß einem Wurfel entweder eine „Eins“ oder eine „Zwei“ zu treffen? Aus der Definition der Wahrscheinlichkeit ergibt sich folgende Antwort auf diese Frage: Unter N Würfen kommt $(N_1 + N_2)$ mal eine „Eins“ oder eine „Zwei“ als Ergebnis heraus. Demnach ist die gesuchte Wahrscheinlichkeit (als Grenzwert der relativen Häufigkeit):

$$w_{12} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 + N_2}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1}{N} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_2}{N},$$

also:

$$(21a) \quad w_{12} = w_1 + w_2.$$

Das führt zu dem „Satz von der totalen Wahrscheinlichkeit“ oder dem „Additionssatz“ der Wahrscheinlichkeitsrechnung: Ist w_1 die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Ereignisses E_1 , w_2 diejenige für E_2 , so ist

$$w_{12} = w_1 + w_2$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß entweder E_1 oder E_2 eintritt. Dabei ist noch vorausgesetzt, daß die beiden Ereignisse einander ausschließen, d. h. daß nicht gleichzeitig E_1 und E_2 eintreten können, eine Voraussetzung, die in unserem Falle erfüllt ist, da mit einem Wurfel selbstverständlich nicht die Zahlen Eins und Zwei gewonnen werden können. Nennt man solche Ereignisse kurz „unvereinbar“, so kann man den Additionssatz unter gleichzeitiger Festlegungsetzung auf mehr als zwei Ereignisse folgendermaßen aussprechen:

„Die Wahrscheinlichkeit, daß von mehreren unvereinbaren Ereignissen eines eintritt, ohne Angabe, welches es sein soll, ist gleich der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten.“¹⁾

¹⁾ Wären die Ereignisse nicht unvereinbar, so würde die Gesamtwahrscheinlichkeit nicht gleich, sondern kleiner als die Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten sein, was hier aber keine Aufgabe ist; wir beschränken auf diese Fälle nicht näher einzugehen.

Zu einem sehr bedeutungsvollen Satze der Wahrscheinlichkeitsrechnung gelangen wir in einfacher Weise mit Benutzung des folgenden Beispiels: In einer Urne liegen 33 Kugeln, und es werde mit einem Güß jederzeit eine Kugel gezogen. Da sich kein Grund angeben läßt, weswegen eine der Kugeln vor einer anderen bevorzugt sein sollte, wollen wir das Ziehen irgend einer der Kugeln als gleichwahrscheinlich mit dem Ziehen irgend einer anderen Kugel betrachten (ganz analog dem Falle des mehrten Wurfels). Die Ausgangswahrscheinlichkeiten w_1 bis w_{33} irgend einer der Kugeln zu ziehen, sind also gleich, und zwar $= \frac{1}{33}$. Nun seien 15 Kugeln mit den Nummern 1 bis 15 weiß, 18 Kugeln mit den Nummern 16 bis 33 schwarz. Gefragt wird nach der Wahrscheinlichkeit w , eine weiße Kugel zu ziehen, oder was auf dasselbe hinauskommt, entweder die Kugel „Eins“ oder „Zwei“ oder „Drei“ ... oder „Dreizehn“ zu ziehen. Nach dem Additionssatze hat man offenbar:

$$w = w_1 + w_2 + \dots + w_{15} = \frac{15}{33}.$$

Nun ist aber 15 die Anzahl aller überhaupt möglichen Fälle, da jede der Kugeln 1 bis 33 gezogen werden kann. Ferner ist 15 die Anzahl der dem Ereignisse — Ziehen einer weißen Kugel — „gunstigen“ Fälle, da es gerade 15 weiße Kugeln gibt. Demnach haben wir für unsere Wahrscheinlichkeit:

$$\text{Wahrscheinlichkeit} = \frac{\text{Zahl der gunstigen Fälle}}{\text{Zahl der möglichen Fälle}}$$

d. h. in leicht verständlicher Bezeichnungweise:

$$w = \frac{f}{n}.$$

Dabei ist die Voraussetzung wesentlich, daß die Ausgangswahrscheinlichkeiten alle gleich sind, daß wir also von „gleichmöglichen“ Fällen ausgehen. Da dies im folgenden stets zutreffen wird, soll den physikalischen Anwendungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung unsere Aussagen über die gleichmöglichen Fälle zugrunde liegen, können wir uns auf diesen Fall beschränken.

Mit der obigen Formel haben wir als Lehrsatze diejenige Definition der Wahrscheinlichkeit gewonnen, die Laplace an der Spitze seiner Systeme gestellt hat.

Nunmehr können wir zu einem weiteren fundamentalen Satze der Wahrscheinlichkeitsrechnung übergehen, nämlich dem sogenannten „Multiplikationssatze“, wobei wir jetzt die Laplacesche Wahrscheinlichkeitsdefinition benutzen wollen. Wir wollen denselben jedoch nicht in seiner allgemeinsten Fassung aussprechen, sondern nur für sogenannte „unabhängige“ Ereignisse. Ereignisse heißen unabhängig voneinander, wenn die Wahrscheinlichkeit für jedes einzelne von ihnen nicht vom Eintreffen oder Nichteintreffen der übrigen abhängt.

Wenn also mehrere unabhängige und unvereinbare Ereignisse A, B, C, \dots möglich sind, deren jedes die Wahrscheinlichkeit w_A, w_B, w_C, \dots hat, so wird nach der Wahrscheinlichkeit gefragt, daß zwei (oder mehrere) dieser Ereignisse gleichzeitig eintreten, z. B. die Ereignisse A und B .

In unserer alten Bezeichnung ist

$$w_A = \frac{p_A}{N}, \quad w_B = \frac{p_B}{N},$$

d. h. p_A die Zahl der dem Ereignis A günstigen, p_B die Zahl der dem Ereignis B günstigen Fälle. Setzen wir $p_A = N w_A$ für einen Moment gleich N' , so ist unter N' dem Ereignis A günstigen Fällen die Zahl $\frac{p_B N'}{N}$ gleichwertig dem Ereignis B günstig. Denn auf N' möglicher Fälle entfallen p_B für B günstige, also auf N' möglicher Fälle entsprechend $\frac{p_B N'}{N}$ für B günstige Fälle. Diese Zahl kann aber auch geschrieben werden:

$$\frac{p_B N'}{N} = w_B w_A N$$

da stellt die dem Eintreten von A und B günstigen Fälle dar. Überheben wir durch die Zahl N der möglichen Fälle, so erhalten wir definitionsgemäß die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Eintreten beider Ereignisse:

$$(3a) \quad w_{A+B} = \frac{p_B N'}{N^2} = w_A \cdot w_B,$$

d. h. gleich dem Produkte der Einzelwahrscheinlichkeiten. Ebenso offenbar in abgekehrtem Falle:

Die Wahrscheinlichkeit gleichzeitigen Eintreffens mehrerer unabhängiger unvereinbarer Ereignisse ist gleich dem Produkte ihrer Einzelwahrscheinlichkeiten (Multiplikationssatz).

Die obigen Begriffe und Sätze wollen wir nun noch an bereits besprochenen Fällen aus der Gastheorie erläutern.

Beginnen wir mit der Annahme gleichmäßiger Raumverteilung durch die Moleküle eines Gases. Das will besagen, daß, wenn wir den dem Gas zur Verfügung stehenden Raum V in gleich große Zellen unterteilt denken, jedes Molekül mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jeder beliebigen Zelle liegen kann. Jede Zelle habe das Volumen ΔV , und das ganze Volumen V sei in r solcher Zellen eingeteilt. Wie können dann die Wahrscheinlichkeit bestimmen, daß ein Molekül in einer bestimmten Zelle liegt. Denn es ist die Zahl der gleichmäßigen Fälle offenbar r , die Zahl der günstigen offenbar gleich 1, also die gesuchte Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül in einer bestimmten Zelle ΔV liegt,

$$\frac{1}{r} = \frac{\Delta V}{r \Delta V} = \frac{\Delta V}{V}.$$

Nach (1) gibt also auch die Zahl $\frac{dN}{dV}$ die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß 1 Molekül in dV liegt, und mit N , der Gesamtzahl der Moleküle multipliziert, liefert sie die wahrscheinliche Zahl der in dV liegenden Moleküle — wovon wir damals auch ausgegangen waren. Wären bei — vgl. Gl. (2) — $\frac{dV}{V}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß 1 „Geschwindigkeitspunkt“ in das Geschwindigkeitsvolumen dS der Einheitskugel fällt, und $N \frac{dV}{dS}$ ist demgemäß die (wahrscheinliche) Zahl der in dS liegenden Geschwindigkeitspunkte.

Man sieht aus diesen Beispielen bereits, daß wir tatsächlich schon den Wahrscheinlichkeitsbegriff benutzt haben, ohne ihn ausdrücklich einzuführen. Auch den Multiplikationssatz und den Additionssatz haben wir tatsächlich schon benutzt. Gl. (2a) bestimmt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß 1 Geschwindigkeitspunkt in das Element der Einheitskugel $dS = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ fällt, oder daß die entsprechende Geschwindigkeit eine Richtung im Raume besitzt, die durch die Angaben θ und $\varphi + d\varphi$, θ und $\varphi + d\varphi$ bestimmt ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist nach (2a) gleich:

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dS} = \frac{\sin\theta \, d\theta \, d\varphi}{4\pi},$$

und dies kann als folgendes Produkt geschrieben werden:

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dS} = \frac{\sin\theta \, d\theta}{2} \cdot \frac{d\varphi}{2\pi},$$

wobei der erste Faktor die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß der Geschwindigkeit Winkel zwischen θ und $\theta + d\theta$ mit einer bestimmten Richtung bildet; [das ergab in der Tat unsere Gleichung (2) an]; der zweite Faktor ist, wie man leicht erkennt, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Geschwindigkeit ein Azimut zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ besitzt. Hier ist also der Multiplikationssatz benutzt worden.

Indem wir immer die Wahrscheinlichkeit $\frac{\sin\theta \, d\theta \, d\varphi}{4\pi}$ dafür, daß (bei beliebigem φ) die Geschwindigkeit Winkel zwischen θ und $\theta + d\theta$ mit einer festen Richtung bildet, durch Integration, d. h. Summation, aus der Wahrscheinlichkeit $\frac{\sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\varphi}{4\pi}$ über φ gewonnen, haben wir tatsächlich schon den Additionssatz benutzt.

Diese Beispiele mögen genügen, um die völlige Anwendbarkeit unserer Wahrscheinlichkeitsterminologie zu sichern.

42. Das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten.

Das Problem der Geschwindigkeitsverteilung wurde zuerst von Clausius formuliert und von Maxwell im Jahre 1860 beantwortet. Zwar können wir einen ersten Hinweis nicht als credit anerkennen, aber die Beachtung hat sich als richtig erwiesen. Wir wollen hier mit Absicht das

unzureichenden ersten Theoreme Maxwells reproduzieren, um nach dem Resultat zu gelangen. Im nächsten Kapitel werden wir den strengen Beweis bei anderer Gelegenheit nachholen.

Es handelt sich um die Frage, wie die verschiedenen Geschwindigkeiten zwischen den Werten 0 und ∞ sich auf die N Moleküle verteilen, d. h. wie viele Moleküle eine bestimmte Geschwindigkeit u oder vielmehr eine Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ haben.

Wir wollen zunächst eine etwas andere, damit zusammenhängende Frage beantworten. Wir denken uns alle Geschwindigkeiten u in ihre rechteckigen Komponenten u, v, w zerlegt, deren jede alle Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen kann, und fragen zuerst nach der Zahl derjenigen Moleküle, die eine x -Komponente der Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ besitzen.

Die (zu bestimmende) Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses wird, wie immer, der „Intervallbreite“ du proportional sein, und der Proportionalitätsfaktor f wird selbst von u abhängen, also eine Funktion von u sein; wir können daher die betreffende Wahrscheinlichkeit in der Form $f(u) du$ ansetzen. An sich könnte $f(u)$ noch eine Funktion des Ortes, also von x, y, z sein; durch die in Nr. 86 formulierte Voraussetzung indessen, daß die Moleküle aller Geschwindigkeiten — jede Sorte für sich — den Raum gleichmäßig erfüllen, wird es offenbar ersichtl., daß $f(u)$ gar nicht von x, y, z abhängt. Die Zahl der Moleküle mit einer x -Komponente der Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ ist also gleich dem Produkte dieser Wahrscheinlichkeit mit der Gesamtzahl N der Moleküle, nämlich gleich $Nf(u) du$. Ganz ebenso sieht Maxwell die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß ein Molekül eine y - bzw. z -Komponente zwischen v und $v + dv$ bzw. w und $w + dw$ besitzt, auch gleich $f(v) dv$ bzw. $f(w) dw$; die Anzahlen der Moleküle mit den einen bzw. der andern dieser Eigenschaften sind also $Nf(v) dv$ bzw. $Nf(w) dw$. Daß hier für alle drei Fälle die gleiche Funktion f auftritt, rechtfertigt sich durch die Erwägung, daß alle Komponentenrichtungen als gleichberechtigt zu betrachten sind.

Indem nun Maxwell das Auftreten von Komponenten zwischen u und $u + du, v$ und $v + dv, w$ und $w + dw$ als voneinander unabhängige Ereignisse betrachtet, findet er nach dem Multiplikationssatze die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül gleichzeitig eine x -Komponente zwischen u und $u + du, eine y-Komponente zwischen v und $v + dv, eine z-Komponente zwischen w und $w + dw$ besitzt, gleich:$$

$$(86) \quad f(u)f(v)f(w) du dv dw,$$

und durch Multiplikation mit N die Anzahl der Moleküle mit dieser Eigenschaft:

$$(87) \quad Nf(u)f(v)f(w) du dv dw.$$

Dieses letzte Resultat ist es nun, der zwar die Rechnung stark vereinfacht, aber nicht gerechtfertigt werden kann. Denn zwischen den

Komponenten u , v , w gelten doch gewisse Relationen (nämlich die Erhaltung des Impulses und der Energie), die aus dem Relativprinzip folgen. Das Auftreten der drei Komponenten u , v , w kann also nicht als gemeinschaftlichen Hintergrund unabhängiger Ereignisse angesehen werden, vielmehr steht u priori, während es sich ganz wohl denken läßt, daß sich das vielmehr u posteriori nachträglich ändere, obwohl die erhaltenden Relationen zwischen u , v , w bestehen. Wirklich tritt dieser Fall hier ein, und deshalb eben führt Maxwell's unbegründete Annahme hier zum richtigen Resultat. Wir benutzen deshalb (32) ruhig weiter.

Vie können die durch (32) festgelegte Wahrscheinlichkeit sehr anschaulich geometrisch erklären. Denn wenn wir die Größen u , v , w als dreieinheitliche Koordinaten eines Raumes denken — den wir definierten



Fig. 53.

Raum nennen wir den „Geschwindigkeitsraum“ — so stellt (32) die Wahrscheinlichkeit daher dar, daß der Endpunkt der vom Koordinatenanfangspunkt nach Größe und Richtung aufgetragenen Geschwindigkeit c mit den Komponenten u , v , w gerade in das Volumenelement $du dv dw$ hineinfällt (Fig. 53).

Da nun die Koordinatenrichtungen ganz willkürlich gewählt werden können (z. B. kann das Koordinatensystem um θ gedreht werden), so kann diese Größe, d. h. $f(u)f(v)f(w)$ nicht von u , v , w einzeln abhängen, sondern nur vom Abstand des Endpunktes der Geschwindigkeit $c = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ vom Koordinatenanfangspunkte. Es muß also eine Relation von der Form existieren:

$$(33) \quad f(u)f(v)f(w) = \varphi(u^2 + v^2 + w^2),$$

wenn φ irgendeine Funktion des Argumentes $u^2 + v^2 + w^2 = c^2$ bedeutet. Diese Funktionsgleichung reicht hin, um den Funktionscharakter von f und damit von φ zu bestimmen.

Halten wir nämlich $u^2 + v^2 + w^2 = c^2$ konstant, d. h. lassen wir den Endpunkt der Geschwindigkeit c sich nur auf einer Kugelfläche mit

dem Punkt σ von dem Anfangspunkt O hergehen, so erhält man durch logarithmische Differentiation:

$$(30) \quad \frac{f'(\sigma)}{f(\sigma)} ds + \frac{f'(\tau)}{f(\tau)} dt + \frac{f'(\varrho)}{f(\varrho)} d\sigma = 0,$$

eine Gleichung, die gilt, wenn $u^2 + v^2 + w^2 = r^2 = \text{Const.}$ ist, d. h. zusammen mit der Gleichung:

$$(31) \quad u ds + v dt + w d\sigma = 0.$$

Multipliziert man letztere Gleichung mit einem unbekannten Integrationsfaktor λ und addiert sie zu (30), so folgt:

$$(32) \quad \left[\frac{f'(\sigma)}{f(\sigma)} + \lambda \lambda \sigma \right] d\sigma + \left[\frac{f'(\tau)}{f(\tau)} + \lambda \lambda \tau \right] dt + \left[\frac{f'(\varrho)}{f(\varrho)} + \lambda \lambda \varrho \right] d\sigma = 0,$$

und diese erfüllt in bekannter Weise in die drei unabhängigen Gleichungen:

$$(33) \quad \begin{cases} \frac{f'(\sigma)}{f(\sigma)} + \lambda \lambda \sigma = 0, \\ \frac{f'(\tau)}{f(\tau)} + \lambda \lambda \tau = 0, \\ \frac{f'(\varrho)}{f(\varrho)} + \lambda \lambda \varrho = 0. \end{cases}$$

Daraus folgt für λ die dreifache Darstellung:

$$\lambda = -\frac{1}{\sigma} \frac{f'(\sigma)}{f(\sigma)} = -\frac{1}{\tau} \frac{f'(\tau)}{f(\tau)} = -\frac{1}{\varrho} \frac{f'(\varrho)}{f(\varrho)}.$$

Da aber zwei Funktionen von σ und τ nur dann für alle Werte (hyperbolische) Argumente gleich sein können, wenn die Konstanten sind, so folgt es nicht, daß λ selbst eine Konstante ist.

Die Integration von (33) liefert dann sofort:

$$(34) \quad f(\sigma) = a \sigma^{-\lambda \sigma},$$

und zwei entsprechende Gleichungen, wo a eine Integrationskonstante bedeutet. Wäre nun λ negativ, so würde für unendlich große Werte von σ der Bruch $f(\sigma)$ selbst unendlich werden, was wegen der Definition der Wahrscheinlichkeit nicht möglich ist. Also ist λ positiv; wir setzen es gleich r^2 .

Die Gleichung (34) entspricht genau dem Gauss'schen Fehlergesetz, d. h. dem Gesetz, das angibt, wie die Fehler eines Resultates sich um den Mittelwert gruppieren.

Die physikalische Bedeutung von a und f wird sich später leicht feststellen lassen. Zunächst haben wir für die Wahrscheinlichkeit, daß der Endpunkt der Geschwindigkeit σ in dem Volumenelement $d\sigma d\tau d\varrho$ liegt (Satz 38), nach (32) und (33):

$$(35) \quad f(\sigma) f(\tau) f(\varrho) d\sigma d\tau d\varrho = a^3 \sigma^{-\lambda \sigma^2} \tau^{-\lambda \tau^2} \varrho^{-\lambda \varrho^2} d\sigma d\tau d\varrho.$$

Wir wollen aber nicht diese Wahrscheinlichkeit kennen, d. h. nicht die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül Komponenten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$, w und $w + dw$ hat, wo $u^2 + v^2 + w^2 = c^2$ ist, sondern ganz allgemein die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzt, gleichgültig, welche Werte die Komponenten haben. Oder geometrisch gesprochen: Wir wollen nicht die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Endpunkt der Geschwindigkeit c im Volumenelement $du dv dw$ liegt, sondern dafür, daß er innerhalb einer Kugelschale mit dem Radius c und $c + dc$ liegt.

Führen wir statt u, v, w Polarkoordinaten c, θ, φ ein, so daß:

$$u^2 + v^2 + w^2 = c^2,$$

$$u = c \sin \theta \cos \varphi,$$

$$v = c \sin \theta \sin \varphi,$$

$$w = c \cos \theta$$

wird, und

$$du dv dw = c^2 \sin \theta d\theta d\varphi dc$$

ist, so erhalten wir statt (83):

$$(84) \quad c^3 e^{-\frac{1}{2}c^2} c^2 dc \sin \theta d\theta d\varphi$$

als Wahrscheinlichkeit dafür, daß der „Geschwindigkeitselement“ in dem Volumenelement $dc d\theta d\varphi = c^2 d\theta d\varphi dc$ liegt, und nach dem Additionssatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung folgt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß derselbe innerhalb der gesamten Kugelschale liegt — gleichgültig, welche Werte von θ und φ dabei annehmen — durch Integration der letzten Gleichung über θ von 0 bis π , über φ von 0 bis 2π . Es ergibt sich somit:

$$c^3 e^{-\frac{1}{2}c^2} c^2 dc \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\varphi,$$

was entsprechend dem Wert lautet:

$$(85) \quad 4\pi c^3 e^{-\frac{1}{2}c^2} c^2 dc \cdot N$$

Das ist also schließlich die ursprünglich gesuchte Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ hat, und die Anzahl N dieser Moleküle ergibt sich durch Multiplikation mit der Gesamtzahl N_0 derselben an:

$$(86) \quad dN_c = 4\pi N_0 c^3 e^{-\frac{1}{2}c^2} dc.$$

* Im Falle eines dreidimensionalen Gases, bei dem nur die Komponenten u und v auftreten, würde an die Stelle der Gl. (86) die folgende treten:

(86a) $2\pi c^2 e^{-\frac{1}{2}c^2} dc.$

Wir haben dies hervor, weil wir später einen Apparat vorstellen werden, der gerade diese Verteilungsfunktion experimentell kontrollieren gestattet.

Diese Gleichung spricht das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz von Maxwell aus: es gibt ja an, welche Zahlen dN , der Moleküle eine bestimmte Geschwindigkeit c besitzen.

Jetzt gehen wir zur Bestimmung der Konstanten a und β über. Bilden wir $\sum \frac{dN}{N}$ über alle Werte der Geschwindigkeiten von 0 bis ∞ , so ist dies nach dem Additionssatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül irgendeine Geschwindigkeit zwischen 0 und ∞ besitzt. Da dies alle überhaupt möglichen Fälle sind, so ist diese Wahrscheinlichkeit gleich 1, d. h. gleich der Gewißheit, da jedes Molekül irgendeine Geschwindigkeit besitzen muß. Also ist

$$\sum \frac{dN}{N} = 1,$$

also nach (36), wenn wir die Summe in ein Integral verwandeln und gleichzeitig mit N multiplizieren:

$$(37) \quad N = 4\pi a^3 \beta \int_0^\infty c^{-3\beta} c^2 dc.$$

Diese Gleichung liefert eine Beziehung zwischen den Konstanten a und β . Das Integral selbst läßt sich durch partielle Integration leicht auswerten. Zuerst hat man:

$$\int_0^\infty c^{-3\beta} c^2 dc = \frac{1}{2} \int_0^\infty c^{-3\beta} d(c^2) = \frac{1}{2\beta} \int_0^\infty c^{-2\beta} d(c^2) d(c^2)^{\beta-1}.$$

oder, wenn βc als neue Variable z eingeführt wird:

$$\int_0^\infty c^{-3\beta} c^2 dc = \frac{1}{2\beta} \int_0^\infty c^{-2} d(c^2) = -\frac{1}{2\beta} \int_0^\infty d(c^{-1}).$$

Durch partielle Integration folgt jetzt:

$$= \int_0^\infty d(c^{-1}) = -(c^{-1})_0^\infty + \int_0^\infty c^{-2} d(c^2) = \int_0^\infty c^{-2} d(c^2),$$

da der erste Term verschwindet. Also haben wir:

$$\int_0^\infty c^{-3\beta} c^2 dc = \frac{1}{2\beta} \int_0^\infty c^{-2} d(c^2).$$

Dieses Integral haben wir bereits bei einer früheren Gelegenheit zu $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ bestimmt (vgl. pag. 341f.). Also folgt schließlich nach (37):

$$\frac{a^3 \beta^3}{\sqrt{\pi}} = 1,$$

$$a = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}.$$

Dann wird (38) zu:

$$(39) \quad \int \mathfrak{M} = \frac{4\beta^3}{\beta^3} \mathfrak{M} e^{\beta} e^{-\beta^2} dx.$$

Die Form der sogenannten „Verteilungsfunktion“

$$(40) \quad \eta(x^2) \text{ um die } e^{\beta} f(x) f(x) f(x) = \frac{4\beta^3}{\beta^3} e^{\beta} e^{-\beta^2}$$

wird durch die folgende Kurve I (Fig. 54) dargestellt, in der η die Ordinate, x die Abszisse aufgetragen ist. Zweitens wird auch

$$(41a) \quad f(x) f(x) f(x) = \frac{\beta^3}{\alpha^3} e^{-\beta^2}$$

als Maxwellische Verteilungsfunktion bezeichnet; diese hat natürlich wegen des hier fehlenden Faktors e^{β} einen ganz anderen Verlauf als $\eta(x^2)$; diese Kurve ist in Fig. 54 als II eingetragen.

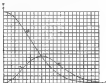


Fig. 54.

Zur Bestimmung der physikalischen Bedeutung von β bestimmen wir denjenigen Wert x_0 der Geschwindigkeit, für den das Maximum (Steigende Kurve (40) eintritt. Dies ist der sog. „wahrscheinlichste“ Wert der Geschwindigkeit, d. h. derjenige, auf den die größte Zahl von Molekülen entfällt. Wir finden durch Differentiation von $e^{\beta} e^{-\beta^2}$ nach x und Nullsetzen des Differentialquotienten:

$$\frac{d}{dx} [e^{\beta} e^{-\beta^2}] = e^{-\beta^2} (1 - \beta^2 x_0^2) = 0,$$

d. h.

$$(41) \quad x_0 = \frac{1}{\beta}.$$

Der entsprechende Wert von f ist also gleich der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit c_m , woraus die physikalische Bedeutung von f bestimmt ist.⁷⁾

Die folgenden Zahlen zeigen dann, wieviele, die durch (35) gebildete Geschwindigkeitsverteilung zu erkennen. Die Anzahl der Moleküle mit einer Geschwindigkeit zwischen γc_m und $\gamma c_m + Jc$, wo $\gamma > 0$ ist, ist nach (35), da $\frac{1}{f} = c_m$, ist:

$$\Delta N_{\gamma c} = \frac{4\pi^2}{f^3} N \gamma^2 d\gamma e^{-\gamma^2} Jc,$$

woraus für $\gamma = 1$ sich ergibt:

$$\Delta N_c = \frac{4\pi^2}{f^3} N d\gamma e^{-1} Jc,$$

deren Quotient von der Zahl der Moleküle mit der Geschwindigkeit γc_m in Bruchstrichen der Zahl der Moleküle mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit c_m ergibt:

$$\frac{\Delta N_{\gamma c}}{\Delta N_c} = \gamma^2 e^{-\gamma^2}.$$

Die folgende Tabelle enthält die Werte dieser relativen Anzahlen für $\gamma = \frac{1}{2}, 1, 2, 3$, woraus man sieht, wie sich der Abfall der Verteilungskurve beiwerts der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit c_m verhält.

γ	$\frac{1}{2}$	1	2	3
$\frac{\Delta N_{\gamma c}}{\Delta N_c}$	0,23	1	0,21	0,05

Man hat Apparate konstruiert, um die Verteilungsfunktion (35)

$$(36) \quad f(u) = a e^{-u^2/c^2},$$

d. h. das Gaußsche Fehlersgesetz experimentell zu verifizieren. Um sich die Konstruktion eines derartigen Apparates klar zu machen, muß man sich die Bedeutung der Gleichung (35) als Fehlerskurve vergegenwärtigen. Die Funktion $f(u)$ hat ein Maximum für $u = 0$ und fällt nach beiden Seiten hin, d. h. für positive und negative u symmetrisch ab. Das bringt zum Ausdruck: Erstens, daß positive und negative Fehler (Abweichungen von Null) gleich wahrscheinlich sind, und zweitens, daß die Fehler um so unerschöpflich werden je größer sie sind. Diese beiden Grundgedanken, die gleiche Wahrscheinlichkeit für positive und

⁷⁾ Daß der obige Satz bereits Maxwellis annehmlich ist, geht aus besten wohl aus einer Bemerkung Boltzmanns hervor. Ebenfalls wird die Geschwindigkeitsverteilung im stationären Zustande hervorgehoben durch die Zusammenstelle. Außerdem ist im obigen Beweise nirgends von der Tatsache der Zusammenstelle, d. h. von der Teilgeseiten, Gebrauch gemacht. Der Beweis würde also, wenn es richtig wäre, auch zeigen, daß sich die Maxwellische Geschwindigkeitsverteilung herstellen würde, wenn gar keine Zusammenstelle stattfänden —, was offenbar unmöglich ist. Ein weiterer Beweis kann nur mit Hilfe der Teilgeseiten geführt werden.

negative Fehler derselben Abzählbetrage und die Abnahme der Wahrscheinlichkeit mit wachsendem Abzählbetrage der Fehler, bedingen die Konstruktion des sogenannten Saltzschchen Brettes (Fig. 55a).

$ABCD$ ist ein vertikal stehendes Brett, in dessen oberer Hälfte (in der Figur durch Punkte markiert) in gleichen Abständen Nägel eingewidelt sind; die untereinander befindlichen Nageleisen stehen „auf Leiste“, wie es die Figur zeigt; die untere Hälfte des Brettes ist durch vertikale Leisten in eine Reihe schmaler rechteckiger Fächer eingetheilt. Von vorne ist das Brett mit einer Glasplatte bedeckt. In der Mitte der oberen

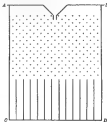


Fig. 55a.

Kante AB ist ein Trichter angebracht, durch den man Kugeln herabfallen lassen kann, deren Durchmesser kleiner ist als der Abstand der Nägel, so daß bei absolut genauer Einstellung eine Kugel senkrecht aus der Öffnung des Trichters herabfallen würde, um in der zweiten Nageleisen einen der Nägel genau senkrecht zu treffen. Sie wurde dann theoretisch auf einen Nagel in diesem Gleichgewichte ruhen bleiben. Wegen der unvollkommenen Genauigkeit der Einstellung und der Unmöglichkeit, mehrmals mit derselben Geschwindigkeit zu verschieben, wird aber im allgemeinen jede Kugel am betreffenden Nagel etwas schief treffen, von der Vertikalen abgelenkt werden und nach Zusammenstoß mit vielen anderen Nägeln in einem anderen Fache unten ankommen. Aber es wird sich, wenn man den Versuch mit vielen Kugeln nacheinander anstellt, doch folgendes Resultat ergeben: Nach unten und rechts werden sich die Kugeln gleich-

mäßig verteilten, da Ablenkungen nach rechts und links gleich wahrscheinlich sind. Dieser werden die Kugeln seltener in die ganz rechts oder ganz links gelegenen Fächer gelangen, da große Ablenkungen seltener sind als kleine. Die meisten Kugeln werden sich trotz der Nöge und trotz aller Unvollkommenheiten doch in dem mittleren Fache sammeln, weil dies der kleinsten Ablenkung entspricht. Die Zahl der Kugeln in den verschiedenen Fächern wird also der Form des Gauss'schen Füllungsgetzes (34) entsprechen.

Man macht den Versuch, indem man den Trichter etwa mit Schot- kugeln oder Eisenkornen füllt. Das Ergebnis derselben sieht man in Fig. 55b, die keiner Erklärung mehr bedarf.¹⁾



Fig. 55b.

Eine sehr gelungene Abänderung des Galton'schen Bechens hat kurzlich F. A. Schulze gegeben²⁾, indem er die Anordnung so eingerichtet hat, daß das Ergebnis des Versuches dem dreidimensionalen Maxwell'schen Verteilungsgesetz (34a) entspricht. Es muß aber hier gesagt, darauf hinzuweisen, da die Anordnung zu kompliziert ist, um hier genauer beschreiben zu werden.

54. Mittelwerte von Funktionen der Geschwindigkeit.

Wir sind nun imstande, alle auf die Geschwindigkeit bezüglichen Mittelwerte mit Hilfe unserer Verteilungsfunktion (40) bzw. (32) zu bestimmen.

Berechnen wir zunächst die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} . Dazu haben wir sämtliche Geschwindigkeiten zu addieren und durch die Gesamtzahl (32) zu dividieren.

Die Zahl der Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ ist durch (32) gegeben; multiplizieren wir diesen Ausdruck mit c , so erhalten wir die Summe der Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$, und eine Integration über c von 0 bis ∞ liefert dann die Gesamtsumme aller

¹⁾ Natürlich erhält man keine stetige Kurve, sondern eine „Treppenkurve“, weil die Fächer eine endliche Breite haben.

²⁾ F. A. Schulze, Phys. Zeitschr. 39, 1919.

Geschwindigkeiten. Diese ist noch zu dividieren durch \bar{N} ; also haben wir schließlich für die mittlere Geschwindigkeit:

$$(43) \quad \bar{v} = \frac{\frac{4\pi}{Vn} \bar{N} \int_0^\infty v^2 e^{-\beta v^2} dv}{\bar{N}},$$

oder, da nach (37) und (38) \bar{N} gleich $\frac{4\pi}{Vn} \bar{N} \int_0^\infty v^2 e^{-\beta v^2} dv$ gesetzt werden kann, in allgemeinere Form, wenn wir die Verteilungsfunktion mit $\varphi(v)$ bezeichnen:

$$(44) \quad \bar{v} = \frac{\int_0^\infty v \varphi(v) dv}{\int_0^\infty \varphi(v) dv}.$$

Die Auswertung des Integrals kann mittels partieller Integration bewerkstelligt werden und liefert dann durch Kombination mit (41) das Ergebnis:

$$(45) \quad \bar{v} = \frac{3}{Vn} \frac{1}{2} = \frac{3}{Vn} c_m,$$

d. h. die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} ist $\frac{3}{Vn}$ -mal größer als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit c_m .

Ganz analog findet man für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat \bar{v}^2 die Gleichung:

$$(46) \quad \bar{v}^2 = \frac{\int_0^\infty v^2 \varphi(v) dv}{\int_0^\infty \varphi(v) dv} = \frac{4\pi}{Vn} \int_0^\infty v^4 e^{-\beta v^2} dv,$$

welches das Integral auf dieselbe Weise behandelt werden kann; man findet:

$$(47) \quad \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta n} = \frac{3}{2} c_m^2.$$

Es besteht also zwischen $\sqrt{\bar{v}^2}$, \bar{v} , c_m die Ungleichungen:

$$(48) \quad \sqrt{\bar{v}^2} > \bar{v} > c_m.$$

In der nämlichen Weise können beliebige Mittelwerte ausgesprochen werden; z. B. ist v^3 zu definieren durch die Gleichung:

$$(49) \quad \bar{v}^3 = \frac{\int_0^\infty v^3 \varphi(v) dv}{\int_0^\infty \varphi(v) dv} = \frac{4\pi}{Vn} \int_0^\infty v^5 e^{-\beta v^2} dv.$$

Eszen zeigt man leicht durch Rechnung, daß

$$(56) \quad \bar{a}^2 = \bar{a}^1 = \bar{a}^2 = \bar{a}^3$$

ist. Natürlich ist es hierbei zweckmäßiger, auf die Form (55) der Verteilungsfunktion in kartesischen Koordinaten zurückzugehen, wenn wir erhalten:

$$\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\rho(x^2+y^2+z^2)} dx dy dz$$

Diese Beispiele werden genügen, um die Berechnung von Mittelwerten zu erläutern.

Hier möge deshalb nur noch eine Tabelle Platz finden, die für einige Gase die Werte $\sqrt{c^2}$, \bar{c} , σ für eine Temperatur von 212° absoluter Zählung angibt. Zur Berechnung dieser Werte geht man von c^2 aus, das sich aus der Zustandsgleichung (33) ergibt, wenn für die gesuchte Temperatur p und v bekannt sind. Gl. (40) liefert dann c_{eff} , und (44) endlich \bar{c} .

Gas	$\sqrt{c^2}$	\bar{c}	σ
	1000 m/sec	1000 m/sec	1000 m/sec
H_2	408	408	500
H_2O	460	460	577
CO_2	500	501	615
Li	398	391	480

Diese sämtlichen Geschwindigkeitsmittelwerte sind von gleicher Größenordnung wie die Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Gas; es sind also sehr erhebliche Geschwindigkeiten, die die Moleküle besitzen. Auf einem Einwand gegen die kinetische Theorie, das man auf diese Zahlen stehen zu können geglaubt hat, und seine Widerlegung durch Clausius kennen wir in No. 88 eingehend genug.

Hier wollen wir aber noch eine Methode besprechen, durch die es im Jahre 1920 O. Stern¹⁾ zum ersten Male gelungen ist, die Molekulargeschwindigkeit direkt zu messen.

Die Methode beruht auf der experimentellen Feststellung Desormes', daß ein Gas zum Schmelzpunkt schmelzender Metalle (z. B. Silberblech oder, was technisch bequemer ist, verfilbter Pt-Docht) im Vakuum verdampft, d. h. Atome gleichmäßig nach allen Seiten ausströmt. Da Silber atomartig ist, so sind hier Atom und Molekül identisch. Man kann also auf diese Weise Atom- bzw. Molekularstrahlen erzeugen. Stellt man in der Strahlengang eine kalte Metallplatte, so bleiben die sie treffenden Atome oder Moleküle daran haften, wie Kratzen hergestellt hat: Der Dampf „kondensiert“ sich an der kalten Metallplatte. Auf diese Weise beruht die Sternsche Methode. In der Fig. 88 bedeutet V ein hoch evakuiertes Gefäß, das um eine vertikale Achse A mit großer Winkelgeschwindigkeit drehbar ist; in der Achse A befindet sich ein verfilbter Pt-Docht, der elektrisch zum Glühen gebracht werden kann, wobei er nach dem Obigen nach allen Seiten Ag-Moleküle ausstrahlt. Die Geschwindigkeit einer Molekel sei c , die natürlich von der Temperatur des Dichtes abhängt. In unmittelbarer Nähe befindet sich in der Blende B ein kleines Loch L , das aber einem kalten Molekularstrahl ausbleibt, in der Richtung i davon die Anhaltungsplatte P . Steht nun das Gefäß V still, so wird der Molekularstrahl sich an einer Stelle M der

¹⁾ Ztschr. f. Phys., Bd. 4, pag. 69, 1920; Bd. 6, pag. 477, 1920.

Platte kondensieren, die auf der Verlängerung von AJ liegt. Es bildet sich dort ein „Sitzpunkt“. Da die Geschwindigkeit der Silberatome c ist (die wir zunächst als einheitlich betrachten wollen), so braucht der Strahl vom Verlassen des Loches L bis zur Kondensation in M die Zeit $t = \frac{d}{c}$.

Wird nun aber V oben im Sinne des Übersigten mit der Winkelgeschwindigkeit ω gedreht, so verschiebt sich während dieser Zeit t die Platte P um das Stück $d = l \omega t = \frac{P \omega}{c}$; der Molekulenstrahl trifft daher nicht mehr die Stelle M , sondern eine um d dagegen verschiebene Stelle M' . Macht man einmal den Versuch mit rotierendem, ein zweites Mal mit rotierendem Gefäß V , so erhält man zwei Kondensationsgerade

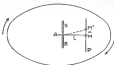


Fig. 10.

M und M' , deren Abstand d gemessen werden kann; bei geeigneter Anordnung ist dieser Abstand von der Dickenwirkung eines Millimeters. Aus l , ω , d läßt sich dann sofort c , die Molekulargeschwindigkeit, berechnen.

Diese statische Gedankenführung erhält eine Komplikation einmal dadurch, daß nicht alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeit haben, sondern daß die Geschwindigkeiten, wie wir zunächst annehmen wollen, nach dem Maxwell'schen Gesetz (45) verteilt sind. Es kondensiert sich daher bei rotierendem Gefäß das Silber nicht in einem Punkt M' , sondern es wird es über einen kleinen Streifen ausgelegt. Jedem Punkte dieses Silberstreifens entspricht eine andere Molekulargeschwindigkeit, und die Stärke des Niederschlages an jeder Stelle des Streifens ist proportional der jeweiligen Zahl der Moleküle, die eine bestimmte Geschwindigkeit besitzen; die Stelle der stärksten Kondensation entspricht der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit c_m ; bezeichnen wir also jetzt den Abstand dieser Stelle stärkster Kondensation von M mit d_m , so ist c_m aus der Gleichung zu berechnen:

$$c_m = \frac{P \omega}{d_m}.$$

Aus c_g erhält man nach (46) das mittlere Geschwindigkeitsquadrat

$$\bar{c}^2 = \frac{2}{3} c_g^2 = \frac{2R}{m} T,$$

— wenn eben die Annahme berechtigt ist, daß die Maxwell'sche Verteilung unter den die Moleküle L verlassenden Molekülen herrscht. Dies ist allerdings nicht der Fall, wie eine genauere Betrachtung zeigt, und die wir hier, da es sich für uns nur um das Prinzipielle handelt, nicht näher eingehen. Man muß in Wirklichkeit eine wahrscheinlichste Geschwindigkeit c_g , die mit \bar{c}^2 und der Temperatur nach der etwas veränderten Gleichung zusammenhängt:

$$\bar{c}^2 = \frac{2}{3} c_g^2 = \frac{4}{3m} T.$$

Für eine Temperatur von rund 1200° bei Silber hat man theoretisch eine Geschwindigkeit von 575 m/sec zu erwarten. Daraus folgt experimentell Werte, die zwischen 575 und 645 m/sec liegen. In Anbetracht der außerordentlichen Schwierigkeit der Messung darf die Übereinstimmung als gut bezeichnet werden; die Gleichsetzung stimmt mit der theoretisch geforderten jedenfalls vollkommen überein.

55. Der Äquipartitionsatz und seine Konsequenzen.

Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat \bar{c}^2 ist nach (46) gleich $\frac{2}{3} \frac{1}{\mu}$, und anderseits nach Gl. (34) gleich $\frac{3}{2} RT$. Daraus ergibt sich für die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung des Gases der Wert:

$$(55) \quad R \frac{2}{3} \bar{c}^2 = \frac{R}{2} c_g^2 \cdot \frac{2}{3} \frac{1}{\mu} = R \lambda \frac{2}{3} RT.$$

Die Gleichung ist einer besonderen Interpretation fähig. Betrachten wir die Moleküle zunächst als punktförmig, so besitzen sie nur diese fortschreitende Energie und $\frac{3}{2} RT$ ist die Anzahl aller Freiheitsgrade des Gases; wir können daher Gl. (55) durch $\frac{3}{2} RT$ dividieren und erhalten für die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad α den Wert:

$$(56) \quad \alpha = \frac{2}{3} RT.$$

Dies ist natürlich kein neuer Satz, sondern lediglich eine andere Formulierung der Gl. (55). Es ist im Grunde eine Selbstverständlichkeit, da ja \bar{c}^2 ein „Mittelwert“ ist.

Betrachten wir die Moleküle aber nicht mehr als punktförmig, sondern als irgendwie gestaltete starrer Körper, so kommt jedem Molekül die Zahl von 6 Freiheitsgraden zu, indem dann durch die Zusammenstöße auch Rotationen hervorgerufen werden. Und zwar liefert die genauere Untersuchung der Mechanik der Stöße — und dies ist nun ein wirklich neuer Satz mit höchstwichtigen Inhalten — daß auch auf jeden Freiheitsgrad der Rotation im Mittel die nämliche Ener-

gie entfällt, wie auf jeden Freiheitsgrad der fortachbreitenden Energie. Ist das Molekül nicht starr, so kann die Zahl der Freiheitsgrade desselben noch erheblich größer als 6 sein; auch dann entfällt, wie wir später beweisen werden, auf jeden Freiheitsgrad immer noch der Betrag (33).

Man nennt diesen Satz das „Äquipartitionsgesetz“. Treue der bereits ihm bis jetzt gegebenen großen Allgemeinheit ist es noch einer erheblichen Erweiterung fähig. Dazu was wir bisher sagten, bringe ich immer auf ein chemisch homogenes Gas, dessen Moleküle alle vollkommen gleich beschaffen sind. Betrachten wir nun noch ein zweites homogenes Gas, das wir durch den Index 2 charakterisieren wollen, so wurde die mittlere Energie pro Freiheitsgrad bei der nämlichen Temperatur T

$$(34a) \quad \epsilon_2 = \frac{C_2}{2} R, T$$

sein, und es ist a priori nicht angetan, ob diese beiden Werte (33) und (34a) einander gleich sind oder nicht.

Dies läßt sich jedoch beweisen, wenn wir ein Gasgemisch von der Temperatur T betrachten, das aus Molekülen der Gase 1 und 2 (und eventuell noch mehrerer Gase) besteht. Es ergibt dann die Forderung für den Zustand des thermischen Gleichgewichts in der Tat:

$$\mu_1 R_1 = \mu_2 R_2 = \mu_3 R_3 = \dots = \text{universelle Konstante } A.$$

d. h., daß die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad in verschiedenen Gasen bei derselben Temperatur dieselbe ist. Man kann diesen Satz, den zuerst Boltzmann bewiesen hat, offenbar auch so aussprechen: „Die mittleren kinetischen Energien zweier im thermischen Gleichgewichte befindlichen Gase verhalten sich wie die Anzahlen der Freiheitsgrade derselben.“

Dies ist das Äquipartitionsgesetz in seiner allgemeinsten Fassung. Seine Konsequenzen sind von großem ungenutzter Tragweite für die kinetische Theorie, wie wir namentlich in den nächsten Abschnitten sehen werden.

Wir können also der letzten Gleichung gemäß setzen:

$$(34) \quad R = \frac{A}{\mu}.$$

Dieser Gleichung können wir noch eine andere Form geben, indem wir statt der Molekulanzahl μ das chemische Molekulargewicht m einführen: zwischen beiden Zahlen findet Proportionalität statt, und zwar ist der Proportionalitätsfaktor universell. Wir können also setzen:

$$(35) \quad m = a \mu$$

und damit wird (34):

$$(36) \quad R = \frac{A a}{m} = \frac{R}{m}.$$

wo $H = A$ eine neue universelle Konstante bedeutet. Tragen wir A an Stelle von K in die Gleichung (17) ein, so folgt:

$$(17) \quad p = -\frac{E}{v} T.$$

Wahle, wie wir schon in der Thermodynamik vereinbart haben, die absolute Gaskonstante und hat den Zahlenwert $8,31 \cdot 10^7$ erg/grad, und damit haben wir die endgültige Form der Zustandsgleichung gewonnen, wie wir sie im Kap. II, pag. 90, schon empirisch gefunden hatten.

Der Koeffizient α in (18) hat eine einfache physikalische Bedeutung; da er gleich dem Quotienten aus dem Molekulargewicht, (d. h. gewogen der Masse eines Mols) und der Masse eines Molekels ist, so ist offenbar

$$(18) \quad \alpha = \frac{m}{\mu} = N$$

die Zahl der Moleküle in einem Mole. Diese universelle Konstante wird als „Avogadro'sche Zahl“ bezeichnet.

Damit können wir dem Werte α der mittleren kinetischen Energie pro Freiheitsgrad noch eine andere Gestalt geben. Denn nach (25) und (26) haben wir dafür:

$$(28) \quad \alpha = \frac{1}{2} \rho RT = \frac{1}{2} \frac{E}{v} RT = \frac{1}{2} \frac{E}{T} T.$$

Für den Quotienten aus der absoluten Gaskonstante R und der Avogadro'schen Zahl N hat man sich gewohnt, die Abkürzung

$$(30) \quad \frac{R}{N} = k$$

einzuführen; damit wird einfach die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad:

$$(31) \quad \alpha = \frac{1}{2} k T.$$

Wir können aus einer Reihe wichtiger Folgerungen aus dem Äquipartitionsgesetz ziehen.

Ersetzen wir die Gl. (26) im Zähler und Nenner mit v , der Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit, so folgt, da ρ gleich der Dichte σ ist:

$$(32) \quad N = \frac{m_i v_i}{m_i v_i} = \frac{m_i v_i}{m_i v_i},$$

wo wir überall rechts den Index i angefügt haben, um anzuzeigen, daß sich alles auf ein beliebiges Gas (i) bezieht. Es ist daher:

$$(33) \quad v_i = N \frac{v_i}{m_i}.$$

Andererseits ist nach der Zustandsgleichung:

$$\frac{p_i}{\sigma_i} = \frac{R}{N} T_i.$$

also, wenn wir jetzt Gase miteinander vergleichen, die den nämlichen Druck p und die nämliche Temperatur T besitzen:

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{RT} = \text{universelle Konstante.}$$

Also ist in Gases der nämlichen Temperatur und des nämlichen Druckes nach (33) auch n , eine universelle Konstante, d. h.

$$(34) \quad n_1 = n_2 = n_3 = \dots = \text{Const.}$$

In Worten: „Gleiche Volumina von Gasen gleicher Temperatur und gleichen Druckes enthalten gleiche Molekelzahlen.“ Das ist die bekannte Hypothese Avogadros, die wir auch aus der kinetischen Theorie, insbesondere dem Äquipartitionsgerade abgeleitet haben.

Noch eine weitere Folgerung kann man ziehen.

Nach Gl. (11a) ist die Zustandsgleichung für ein Gasgemisch:

$$p = \frac{1}{3} \sum n_i p_i c_i^2;$$

da nun nach dem Äquipartitionsgerade für jedes Einzelgas

$$p_i c_i^2 = p, c_i^2 = \dots = p, c_i^2 = 2u$$

ist, wenn u_i die mittlere, die auf einen Freiheitsgrad entfallende Energie bedeutet, so kann man die Zustandsgleichung offenbar schreiben:

$$(34) \quad p = \frac{1}{3} \sum p_i.$$

Wenn man das i^{te} Glied dieser Summe, nämlich $\frac{1}{3} p_i$, mit p_i bezeichnet, so hat man die Beziehung:

$$(35) \quad p = p_1 + p_2 + \dots = \sum p_i.$$

p_i ist offenbar der Druck, den die Moleküle des i^{ten} Gases ausüben würden, wenn sie allein das Volumen ausfüllen, d. h. der sogenannte Partialdruck dieses Gases. Also lautet (35) das „Daltonsche Gesetz“, daß in Gasgemischen der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke ist.

Ferner kann nach der inneren Energie eines Gases, die wir in (16a) gefunden hatten, etwas einfacher und allgemeiner geschrieben werden. Wir haben damals:

$$U = \frac{1}{2} T \sum n_i R_i K_i + U_0.$$

Setzt man hier nach (35) $R_i = \frac{R}{n_i}$, wo n_i das Molekelgewicht des i^{ten} Gases ist, beachtet, daß $\frac{R_i}{n_i}$ gleich der universellen Avogadroschen Zahl N ist und bezeichnet man endlich die Summe aller R_i wieder durch R , so folgt aus der obigen Gleichung:

$$(36) \quad U = \frac{1}{2} \frac{R}{N} T \sum R_i + U_0 = \frac{1}{2} R k T + U_0.$$

Es wird vorausgesetzt, daß auf jeden der 3 in Freiheitsgrade des Gases im Mittel der Wert $\frac{1}{2} k T$ entfällt, wobei allerdings vorausgesetzt ist, daß die Moleküle als materielle Punkte, jeder zu drei Freiheitsgraden, betrachtet werden können. Haben aber die Moleküle kompliziertere Struktur, etwa pro Molekül f Freiheitsgrade, so folgt nach dem Äquipartitionssatz der allgemeine Ausdruck:

$$(55) \quad U = \frac{f}{2} N k T + U_0.$$

Schließlich können wir mit Hilfe des Äquipartitionssatzes noch das Maxwellische Verteilungsgesetz (54) in eine andere Form bringen, indem wir für β^2 , das nach (48) gleich $\frac{2}{k T} \cdot \frac{1}{m}$ ist, diesen Wert einsetzen und berücksichtigen, daß $\frac{m}{2} \bar{c}^2 = \frac{3}{2} k T$ ist. So finden wir für die Anzahl der Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen c und $c + \Delta c$ den Ausdruck:

$$(56) \quad \Delta N_c = 4 \pi c^2 \left(\frac{m}{2 \pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} N c^{-3} e^{-\frac{m c^2}{2 k T}} \Delta c.$$

Diese Gleichung liefert die gesuchte Zahl als Funktion der absoluten Temperatur und wird uns im folgenden oft begegnen.

48. Die kinetische Theorie der spezifischen Wärmen idealer Gase; Erläuterungen.

Die Gleichung (55) enthält nun auch die Theorie der spezifischen Wärmen der idealen Gase. Wir wollen, weil die Resultate dann am einfachsten werden, stets ein Mol jedes Gases betrachten, d. h. die Gesamtzahl N der Moleküle gleich der Avogadro'schen Zahl N nehmen. Dann wird nach (55) allgemein die Energie eines idealen Gases pro Mol:

$$(57a) \quad U = \frac{f}{2} N k T + U_0.$$

2 cal/grad. Damit wird die Molwärme bei konstantem Volumen der idealen Gase allgemein:

$$(73) \quad C_v = \frac{1}{2} f 1,596 \frac{\text{cal}}{\text{grad}} = f \frac{\text{cal}}{\text{grad}},$$

d. h. der Freiheitsgrad rund eine Kalorie.

Unterschied des Molwärmes bei konstantem Drucke C_p und konstantem Volumen C_v besteht nun für die idealen Gase die thermodynamische Beziehung [vgl. Kap. II, Gl. (48), pag. 101]

$$(74) \quad C_p - C_v = R,$$

d. h. C_p ist um rund zwei Kalorien größer als C_v , also gleich

$$(75) \quad C_p = \left\{ \frac{f}{2} + 1 \right\} 1,596 \frac{\text{cal}}{\text{grad}} = (f + 2) \frac{\text{cal}}{\text{grad}}.$$

Für das Verhältnis $\frac{C_p}{C_v} = \alpha$ ergibt sich somit:

$$(76) \quad \alpha = \frac{f + 2}{f}.$$

Damit hängen C_p , C_v , α nur von der Zahl der Freiheitsgrade im Molekül, nicht von dessen spezieller Beschaffenheit ab.

Wie stellt sich zu diesen Aussagen der Theorie das Experiment? Berechnen wir vorläufig unsere Betrachtung auf das Verhältnis $\frac{C_p}{C_v} = \alpha$, so lassen wir zunächst eine Klasse von Gasen, für die dasselbe bei Zimmertemperatur rund den Wert $1,667 = \frac{5}{3}$ besitzt. Es sind dies die in der folgenden Tabelle angeführten Gase oder Dämpfe.

Gas	α
Hg	1,673
K	1,666
Rn	1,666
Cl ₂	1,666
I	1,667
Br	1,666
Se	1,666
Te	1,666

Der Mittelwert von α für diese Stoffe beträgt 1,667, also recht genau $\frac{5}{3}$. Berechnen wir daraus mit Hilfe von (73) die Zahl der Freiheitsgrade der Moleküle dieser Stoffe, so finden wir:

$$f = 3.$$

Die hier genannten Substanzen sind zu charakterisieren als die Dämpfe von Metallen und als die Alkohole; bei diesen Substanzen haben wir also wohl vollkommen dasjenige Verhalten zu erwarten. In chemischer Hinsicht sind sie dadurch gekennzeichnet, daß sie einatomig sind; bei ihnen ist also das Molekül mit dem Atom identisch, jenseits aber in dicker Weise von Atomen umgeben.

Gehen wir jetzt zu den unvalenzionigen Gasen über, so finden wir bei diesen bei Zimmertemperatur für α den Wert von rund 1,40, worüber die folgende Tabelle Aufschluß gibt.

H ₂	1,406
O ₂	1,388
Nach	1,400
CO	1,403
N ₂	1,410
HCl	1,386
HBr	1,400
HI	1,381

Hier ist der Mittel 1,404, also fast genau $\frac{1}{2}$, was bei unvalenzionigen Gasen für die Zahl der Freiheitsgrade

$$f = 5$$

bedeutet.

Weiter findet man für eine Anzahl von di- und trivalenten Gasen sehr nahe den Wert 1,333, wie die folgende Tabelle belegen mag.

CO ₂	1,308
N ₂ O	1,311
NO ₂	1,317
N ₂ S	1,340
H ₂ O	1,330
Methan	1,330
SO ₂	1,330

Das Mittel ist hier 1,316, also ziemlich genau $\frac{1}{3}$, was für diese Stoffe den Wert

$$f = 6$$

bedeutet.

Kürzlich existiert noch eine große Zahl von komplizierten Verbindungen, also hochvalentigen Moleküle, bei denen α noch kleiner wird und entsprechend die Zahl der Freiheitsgrade noch größer ist. Z. B. ist für Chlorätheräol $\alpha = 1,15$ ($f = 10$), für Äthyläthol $\alpha = 1,18$ ($f = 10$), für Benzol $\alpha = 1,21$ ($f = 10$), für Äthyläther $\alpha = 1,36$ ($f = 10$). Die absoluten Angaben der großen Freiheitsgrade beanspruchen natürlich keine große Genauigkeit, weil die Berechnung von f aus Gl. (72) sich nur so ungenau gestaltet, je näher α an die Einselst konvergiert; kleine Verrundungen haben dann offenbar schon ein Gewicht. Aber der allgemeine Charakter der obigen Zahlen ist ja deutlich klar: je kleiner α , desto größer muß die Zahl der Freiheitsgrade angenommen werden.

Betrachten wir diese Zahlen zunächst rein qualitativ im Lichte der Theorie, so stimmen Experiment und Theorie jedenfalls insofern überein, als das Verhältnis α im allgemeinen um so kleiner ausfällt, je komplizierter das Molekül gebaut ist.

Dagegen ist es nicht ohne Schwierigkeiten und logische Härten möglich, die theoretischen Zahlenwerte für die Freiheitsgrade der Moleküle mit unseren sonstigen Vorstellungen in Einklang zu bringen.

Der Wert $\alpha = 1,67$ für die einatomigen Gase wurde gefunden, daß diese Moleküle nur 3 Freiheitsgrade besitzen, d. h. wurde bedauert, daß wir es mit streng periodischen Gebilden zu tun haben. Dies kann zwar zur Vereinfachung in manchen Fällen angenommen werden, ist aber in Strengs natürlich nicht richtig.

Boltzmann hat deshalb folgenden Ausweg gevonden: Er betrachtet die einatomigen Moleküle als starre Kugeln. Eine solche besitzt nur 3 Freiheitsgrade, 2 der Translation, 1 der Rotation; aber wenn wir diese Kugeln als absolut glatt voraussetzen, so werden die etwa in einem Augenblicke vorhandenen Rotationsgeschwindigkeiten durch die Reibung offenbar nicht geändert werden. Die Rotationsgeschwindigkeiten nehmen also am Ausgleich der Energien nicht teil. Eine solche Kugel würde mittels ihrer etwa tatsächlich vorhandenen 3 Freiheitsgrade nur mit 3 Freiheitsgraden sich an der Äquipartition beteiligen, also $\alpha = 1,5$ liefern müssen. Mit dieser Auffassung stimmen auch überein die für Argon und Helium gemessenen Werte der Molwärme bei konstantem Druck, die theoretisch nach Gl. (36) gleich rund 8 cal/grad, genau gleich 4,958 cal/grad sein sollten. Gemessen wurden 4,917 bzw. 4,988 cal/grad; also recht genau der theoretische Wert.

Die Zahl $f = 5$ für zweiatomige Gase läßt sich nach Boltzmann ebenfalls abgezwungen verstehen, wenn man das Molekül entweder als starren Rotationskörper (mit Ausschluß der Kugel natürlich) auffaßt, oder als zwei Atome des Moleküls als Massenpunkte (Kräftezentren) betrachtet, die starr miteinander verbunden sind. Ein starrer Rotationskörper besitzt, wie jeder starrer Körper, natürlich 6 Freiheitsgrade; jedoch wurde 1 Freiheitsgrad der Rotation (nämlich der Rotation um die Symmetrieachse) aus demselben Grunde, wie bei der Kugel als drei rotatorischen Freiheitsgrade, nicht am Austausch der Energie teilnehmen, weil durch die Zusammenstoße die etwa vorhandene Rotationsgeschwindigkeit um diese Achse nicht geändert werden kann. So dem nämlichen Ergebnisse führt die zweite Aufassung (das sogenannte „Rastelmolekül“): zwei starr miteinander verbundene Massenpunkte besitzen in der Tat nur 5 Freiheitsgrade. Damit stimmt wieder überein, daß für zweiatomige Gase (N_2 , O_2 , HCl , CO , H_2 usw. bei Zimmertemperatur für U_1 Werte bestimmt worden sind, die der Zahl 5 der Freiheitsgrade entsprechen. Nach (71) sollte $U_1 = 4 \cdot 1,988 = 7,952$ cal/grad sein; gefunden wurden Werte, die um 4,90 herum liegen.

Dagegen wird man für alle komplizierteren Moleküle, solange man sie als starr betrachtet, den Wert $f = 6$, also $\alpha = 1,58$ liefern, wie es für eine Reihe drei- und mehratomiger Körper in der Tat beobachtet wird.

Die noch größeren Zahlen für f können durch starrs elastische Überlagerung nicht erklärt werden. Hier müssen wir annehmen, daß die Wirkung der Atome eben nicht starr ist, d. h. daß das Molekül auch „intramolekulare Energie“ besitzt.

Rein formal betrachtet, mag diese Lösung als befriedigend erscheinen; in der Tat ist sie es nicht.

Vor allen Dingen sei auf folgende Schwierigkeiten hingewiesen: Weil die Moleküle, z. B. das elastische Hg-Molekül, ein kontinuierliches Spektrum aussenden, können wir dieselben weder als punktförmig, noch als starrs Körper im strengen Sinne des Wortes betrachten. Man hat sich freilich dadurch zu helfen gesucht, daß man sagte: „Ein Hg-Molekül verhält sich beim Stöße wie eine starrs Kugel usw.“; aber das ist nur eine Umschreibung der Tatsache, keine Erklärung derselben.

Ferner: Wir sind gewohnt, die absolute Starrheit als Grenzfall der Elastizität zu betrachten (vgl. Vol. I, pag. 478), nämlich als den Grenzfall, dem ein elastischer Körper sich um so mehr nähert, je größer die durch eine Deformation gewirkten elastischen Kräfte sind; sind sie unendlich groß, so ist der Körper starr. Wenn wir aber in einem zweiatomigen Molekül die Verbindung der beiden Atome zwar als beliebig stark elastisch, aber nicht als absolut starr betrachten, so hat es 6 Freiheitsgrade und keine 5, wie es nach dem Werte von $\alpha = 1,40$ sein sollte. Beim Übergange von großer Elastizität zu vollkommener Starrheit, den wir uns doch als kontinuierlich vorstellen, fällt die Zahl der Freiheitsgrade plötzlich von 6 auf 5, und es sollte, nach der Theorie der gasförmige Wert von α plötzlich von 1,38 auf 1,40 springen. Gegen diese Unstetigkeit bei dem völlig kontinuierlichen Übergange vom elastischen zum starren Körper lehnt sich einerseits unser Gefühl auf, andererseits entspricht sie auch nicht den Tatsachen. Es zeigt sich nämlich, daß für zweiatomige Gase (z. B. H_2 , N_2 , O_2 , HC) der Wert von C_v , der bei Raumtemperatur 5 Freiheitsgraden entspricht, mit der Temperatur stetig anwächst, worüber folgende Tabelle Aufschluß gibt.

Gas	0°C	100°C	200°C	500°C	1200°C	2000°C
H_2 , O_2 , SO_2 , CO	4,90	4,98	5,17	5,36	5,75	6,20
N_2	4,75	4,78	5,00	5,30	5,67	6,00

Die Werte von etwa 6 cal/grad bei 2000°C bedeuten, daß die genannten zweiatomigen Gase bei dieser Temperatur nicht mehr als starr betrachtet werden können, so daß ihnen jetzt 6 Freiheitsgrade entsprechen. Es ist ja auch durchaus plausibel, anzunehmen, daß durch die Temperatursteigerung die Verbindung zwischen den beiden Atomen allmählich gelockert wird. Aber gerade da liegt die Schwierigkeit: Denn nach der Theorie sollte, sobald nur die geringste Abweichung von der Starrheit auftritt, der Wert von C_v von etwa 5 Kalorien stetig

Dagegen ist es nicht ohne Schwierigkeiten und logische Härten möglich, die theoretischen Zahlenwerte für die Freiheitsgrade der Moleküle mit unseren sonstigen Vorstellungen in Einklang zu bringen.

Der Wert $\alpha = 1,67$ für die einatomigen Gase wurde gefunden, daß diese Moleküle nur 3 Freiheitsgrade besitzen, d. h. wurde bedauert, daß wir es mit streng punktförmigen Gebilden zu tun haben. Dies kann zwar zur Vereinfachung in manchen Fällen angenommen werden, ist aber in Strengs natürlich nicht richtig.

Boltzmann hat deshalb folgenden Ausweg gevonden: Er betrachtet die einatomigen Moleküle als starre Kugeln. Eine solche besitzt nur 3 Freiheitsgrade, 2 der Translation, 1 der Rotation; aber wenn wir diese Kugeln als absolut glatt voraussetzen, so werden die etwa in einem Augenblicke vorhandenen Rotationsgeschwindigkeiten durch die Stöße offenbar nicht geändert werden. Die Rotationsgeschwindigkeiten nehmen also am Ausgleich der Energien nicht teil. Eine solche Kugel würde mittels ihrer ihrer tatsächlich vorhandenen 3 Freiheitsgrade nur mit 3 Freiheitsgraden sich an der Äquipartition beteiligen, also $\alpha = 1,58$ erhalten müssen. Mit dieser Auffassung stimmen auch überein die für Argon und Helium gemessenen Werte der Molwärme bei konstantem Druck, die theoretisch nach Gl. (36) gleich rund 8 cal/grad, genau gleich 4,958 cal/grad sein sollten. Gemessen wurden 4,917 bzw. 4,988 cal/grad; also recht genau der theoretische Wert.

Die Zahl $f = 5$ für zweiatomige Gase läßt sich nach Boltzmann ebenfalls abgemessen verstehen, wenn man das Molekül entweder als starren Rotationskörper (mit Ausschluß der Kugel natürlich) auffaßt, oder als zwei Atome des Moleküls als Massenpunkte (Kräftezentren) betrachtet, die starr miteinander verbunden sind. Ein starrer Rotationskörper besitzt, wie jeder starrer Körper, natürlich 6 Freiheitsgrade; jedoch wurde 1 Freiheitsgrad der Rotation (nämlich der Rotation um die Symmetrieachse) aus demselben Grunde, wie bei der Kugel als drei rotatorischen Freiheitsgrade, nicht am Austausch der Energie teilnehmen, weil durch die Zusammenstoße die etwa vorhandene Rotationsgeschwindigkeit um diese Achse nicht geändert werden kann. So dem nämlichen Ergebnisse führt die zweite Auffassung (das sogenannte „Rastelmolekül“): zwei starr miteinander verbundene Massenpunkte besitzen in der Tat nur 5 Freiheitsgrade. Damit stimmt wieder überein, daß für zweiatomige Gase (N_2 , O_2 , HCl , CO , H_2 usw. bei Zimmertemperatur für C_v Werte bestimmt worden sind, die der Zahl 5 der Freiheitsgrade entsprechen. Nach (71) sollte $C_v = 4 \cdot 1,988 = 4,958$ cal/grad sein; gefunden wurden Werte, die um 4,90 herum liegen.

Dagegen wird man für alle komplizierteren Moleküle, solange man sie als starr betrachtet, den Wert $f = 6$, also $\alpha = 1,58$ folgern, wie es für eine Reihe drei- und mehratomiger Körper in der Tat beobachtet wird.

Wir finden also hier die erste Andeutung dafür — worauf wir in der Einleitung zu diesem Buche auf pag. 157 schon vorbereitet sind — daß die Gleichungen der Dynamik in Strenge auf Molekularprozesse nicht anwendbar sind. Wir kommen im letzten Kapitel noch eingehend auf diese Frage zurück.

Innerhalb läßt sich doch nicht verkennen, daß ein guter Kern von Wahrheit auch in der hier vorgetragenen, sogenannten klassischen Theorie stecken muß: daß die Werte von α u. B. alle zwischen den Werten 1 und 1,06 eingeschlossen sind, daß als eine Näherung der eigentlichen kinetischen Annäherungen gebildet werden.

II. Die kinetische Theorie der spezifischen Wärme fester Körper; des Dulong-Petit'schen Gesetzes; Kritik der klassischen Theorie.

Wir haben die Äquipartitionstheorie bisher nur für Gase ausgesprochen. Man kann sich aber leicht klar machen — den Beweis werden wir später führen —, daß es auch für flüssige und feste Körper gelten muß — immer die Gültigkeit der dynamischen Theorie vorausgesetzt. Denn denken wir uns einen festen oder flüssigen Körper in Berührung mit einem Gas von derselben Temperatur, so werden die Gasmoleküle auch auf die Moleküle des festen oder flüssigen Körpers aufzuallen und so in Energieaustausch mit denselben treten, dessen Endresultat ist, daß auch auf jeden Freiheitsgrad des festen oder flüssigen Körpers der nämliche Betrag der mittleren kinetischen Energie entfällt wie beim Gas, nämlich $\frac{1}{2} kT$. Das muß natürlich auch gelten, wenn die Körper nicht mit einem gleich-temperierten Gas in Berührung sind, da ihre innere Beschaffenheit nicht davon abhängen kann, ob sie mit einem Gas in Kontakt sind oder nicht.

Ganz analoge Schwierigkeiten wie in der Theorie der spezifischen Wärme der Gase sind vor mit der Gültigkeit des Äquipartitionstheorems auch in der Theorie der spezifischen Wärme fester Körper verknüpft. Wir wollen sie deshalb hier anskizzieren, obwohl der Gegenstand natürlich aus der Theorie der Gase hervorgeht.

Wir bilden uns zunächst — im wesentlichen im Anschluß an F. Reichert — ein möglichst einfaches Modell eines festen Körpers und

Ihre Lösung lautet bekanntlich:

$$(77) \quad \begin{cases} x_i = A_i \cos (\beta \pi \tau + \delta_i'), \\ y_i = B_i \cos (\beta \pi \tau + \delta_i''), \\ z_i = C_i \cos (\beta \pi \tau + \delta_i'''), \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, 2g,$$

wo A_i , B_i , C_i , δ_i' , δ_i'' , δ_i''' Integrationskonstanten und $\frac{\partial}{\partial \tau} = 2\pi \nu$ gesetzt ist; ν ist die Eigenschwingungszahl in der Sekunde.

Die kinetische Energie L des i -ten Atoms ist offenbar:

$$(78) \quad L_i = \frac{m}{2} (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2),$$

die potentielle Φ , ebenso:

$$(79) \quad \Phi_i = \frac{3}{2} (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) = \frac{m}{2} (2\pi \nu)^2 (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2).$$

Es ist leicht zu sehen, daß die zeitlichen Mittelwerte von L_i und Φ_i einander gleich sind; also ist auch für den ganzen festen Körper die mittlere kinetische Energie gleich der mittleren potentiellen Energie. In der Tat nach (77) ist

$$\dot{x}_i = -A_i 2\pi \nu \sin (\beta \pi \tau + \delta_i')$$

also wird L_i :

$$L_i = \frac{m}{2} (2\pi \nu)^2 [A_i^2 \sin^2 (\beta \pi \tau + \delta_i') + B_i^2 \sin^2 (\beta \pi \tau + \delta_i'') + C_i^2 \sin^2 (\beta \pi \tau + \delta_i''')],$$

und der zeitliche Mittelwert davon ist gleich:

$$(80) \quad \bar{L}_i = \frac{m}{2} (2\pi \nu)^2 [A_i^2 + B_i^2 + C_i^2];$$

für die potentielle Energie finden wir nach (77) und (79):

$$\Phi_i = \frac{m}{2} (2\pi \nu)^2 [A_i^2 \cos^2 (\beta \pi \tau + \delta_i') + B_i^2 \cos^2 (\beta \pi \tau + \delta_i'') + C_i^2 \cos^2 (\beta \pi \tau + \delta_i''')],$$

und der zeitliche Mittelwert ist wieder:

$$(81) \quad \bar{\Phi}_i = \frac{m}{2} (2\pi \nu)^2 [A_i^2 + B_i^2 + C_i^2];$$

also ist in der Tat:

$$(82) \quad \bar{L}_i = \bar{\Phi}_i.$$

Die obigen Größen \bar{L}_i und $\bar{\Phi}_i$ stellen die mittlere kinetische und potentielle Energie eines Atoms, also derer Freiheitsgrade vor; auf jeden Freiheitsgrad entfällt also nach dem Äquipartitionsatz die kinetische Energie $\frac{1}{2} kT$; also ist:

$$(83a) \quad \bar{L}_i = \frac{1}{2} kT,$$

und nach (82) auch:

$$(83b) \quad \bar{\Phi}_i = \frac{1}{2} kT.$$

Die gesamte Energie U des festen Körpers setzt sich additiv aus den kinetischen und potentiellen Energien der einzelnen Atome zusammen; bedeutet U_0 eine etwaige „Inhaltsenergie“, von der Temperatur unabhängige Energie, so kann man schreiben:

$$(74) \quad U = \sum_i \bar{E}_i + \sum_i \phi_i + U_0 = 3NkT + U_0.$$

Der charakteristische Unterschied dieser Gleichung gegen die entsprechende für ideale einatomige Gase besteht darin, daß hier $3NkT$, statt $\frac{1}{2}NkT$ steht. Das rührt von dem Auftreten der potentiellen Energie her, die im Mittel eben gleich der kinetischen ist.

Wir wollen nun die Energie speziell für ein Mol des festen Körpers berechnen. Dazu müssen wir wissen, wieviel Atome ein Molekül bilden; es seien etwa α , so daß ein Mol α Gasmoleküle enthält. Seien wir also N_0 die Gesamtzahl der Atome, gleich $N\alpha$, d. h. gleich dem Produkte aus der Avogadro'schen Zahl und der Atomzahl im Molekül, so erhalten wir für die Energie eines Mols:

$$U_{\text{mol}} = 3N\alpha kT + U_0,$$

und der Halbwert eines Gasmoleküls:

$$(75) \quad U_{\text{g.m.}} = \frac{3}{2}NkT + U'.$$

Berücksichtigt man, daß $\frac{1}{2} = \frac{R}{2J}$ ist, so kann letztere Gleichung so geschrieben werden:

$$(76) \quad U_{\text{g.m.}} = \frac{3}{2}RT + U'.$$

Die Atomwärme bei konstantem Volumen C_v ist nun gleich $\left(\frac{\partial U_{\text{g.m.}}}{\partial T}\right)_v$, also nach (76):

$$(77) \quad C_v = 3R \frac{RT}{T^2} = 3,345 \frac{RT}{T^2} = 6 \frac{RT}{T^2}.$$

In Worten: Die Atomwärme, d. h. das Produktspezifischer Wärme bei konstantem Volumen und Atomgewicht, ist konstant, und zwar für alle einheitlichen Stoffe gleich ungefähr 6 Kalorien.

Das ist aber das Gesetz, das von Dulong und Petit schon vor langer Zeit aufgestellt worden ist, das wir also hiermit als Folge der kinetischen Anschauung, insbesondere des Äquipartitionsatzes, gefunden haben.

Bevor wir auf eine Kritik dieses schätzbaren so richtig erschlossenen Ergebnisses eingehen, wollen wir zuerst unsere Ableitung noch verbessern, wobei das schon in der vorigen Nummer hervorgehobene „schematische“ Vorgehen des Äquipartitionsatzes besonders deutlich wird. Die Annahme, daß jeder Atom gemäß der Gl. (70) schwingt, bedeutet offenbar, daß jedes unabhängig von allen übrigen Atomen schwingt. Das ist aber natürlich nicht der Fall; vielmehr müssen wir die N Atome unseres festen Körpers als ein „gekoppeltes System“ von Massenpunkten ansehen. Für ein solches aber sind, wie wir in Bd. I, Kap. V, pag. 247 ff. auseinander-

gesetzt haben, die Behauptungsgleichungen komplexer gelöst. Nehmen wir die Komponenten der Verbindungen aus der Bindung der Reihe nach d_1, d_2, \dots, d_n hin, so hat man gekoppeltes System aus Gleichungen an d_1, d_2, \dots, d_n :

[illegible]

Wir können nun aber statt der 2 H. Größen φ strengeffekt Größen q einführen, die bessere Approximate der φ sind; man kann diese q so wählen, — und dann nennt man sie „Normalkoordinaten“ —, daß sich das System (16) in dem q in folgender Weise vereinfacht:

$$(52) \quad \begin{cases} \dot{q}_1 + (2\pi\nu_1)^2 q_1 = 0, \\ \dot{q}_2 + (2\pi\nu_2)^2 q_2 = 0, \\ \vdots \\ \dot{q}_n + (2\pi\nu_n)^2 q_n = 0. \end{cases}$$

Jede dieser Gleichungen hat wieder die einfache Gestalt der Gl. (70), nur mit dem wichtigen Unterschiede, daß die Eigenkreisfrequenzen $\omega_1, \dots, \omega_n$ hier im allgemeinen voneinander verschieden sind. Insofern sind also hier die verschiedenen Teilbestände unabhängig, da sie verschiedenen Eigenkreisfrequenzen entsprechen. Man kann auch sagen, daß die Eigenfrequenzen von der merkwürdigen statistischen Kraft abhängen: Sie sind unkorreliert, weil die verschiedenen elastisch verbunden sind.

Auch jetzt aber fahrt das Äquivalenztheorem zu ganz dem nämlichen Resultate wie vorher: denn einmal ist bei jeder Normalreaktion die mittlere kinetische Energie gleich der mittleren potentiellen, die Stößeungen (St) haben ja dieselbe Form wie die Stößeungen (St₀). Zweitens aber entfällt auf jeden Freiheitsgrad zweimal die Energie $\frac{1}{2} kT$, so daß wir zum nämlichen Resultate bei U gelangen wie vorher, also auch zum Dulong-Neumann'schen Gesetz.

Bei dieser vorstehenden Abkürzung tritt besonders deutlich hervor, daß durch das Äquivalenztheorem die Freiheitssatz nur „geschützt“, nicht „gegeben“ werden: Trotz ihrer Ungleichwertigkeit in Bezug auf Elastizität bzw. Eigenfrequenz wird Guss der gleiche Energieertrag versichert. Diese gleichmäßige Energieverteilung ist also die wahre Wurzel des Dufour-Faßchen-Gusses. Es folgt sich hier die exaktliche gleiche Härte wie bei der unelastischen Wärme des Gusses.

These results are consistent with the findings of the previous studies.

Bei Zimmertemperatur gebildet, ist der Teil des meisten chemischen Elements des Dulong-Petitischen Gesetzes. Bei der weiteren Beobachtung ist zu beachten, daß entsprechend immer nur die unvollständigen

4 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1

Wärmen bei konstantem Druck α , gemessen werden konnten, aus denen α , thermodynamisch [vgl. Kap. IV, Gl. (80), pag. 138] berechnet werden muß. Erst die Multiplikation von α mit dem Atomgewicht liefert C_p . Diese Umrechnung von α auf α_0 hat G. E. Lewis⁴⁾ durchgeführt; in der folgenden Tabelle sind seine Angaben wiedergegeben.

Stoff	Atomgewicht	C_p
Na	23	6,6
Mg	24,3	6,6
Al	27,1	6,6
K	39,1	6,6
Fe	55,8	6,6
Si	58,7	6,6
Cu	63,6	6,6
Zn	65,4	6,7
Pb	207	6,6
Ag	107,9	6,6
Cl	115,4	6,6
Se	116	6,4
Sn	119	6,6
P	127	6,6
As	133	6,6
Bi	208	6,6
Te	127	6,6
W	184	6,1
Os	190	6,6
Ir	192	6,6

Das Mittel der Atomgewichte bei konstantem Volumen ist demnach gleich:

$$C_v = 5,8 \pm 0,15.$$

Man sieht in der Tat, daß für die genannten Stoffe dieses Mittel recht genau mit dem theoretischen Werte übereinstimmt.

Dieses Resultat scheint sehr befriedigend zu sein. Aber zunächst ist es sehr lange bekannt, daß einzelne Stoffe, Bor, Silizium, Kohlenstoff (Diamant) bei Zimmertemperatur sehr stark vom Dulong-Petit'schen Werte 18 abweichen. Diese Stoffe zeigen nun, wie gleichfalls schon lange bekannt ist, eine starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen und nähern sich bei hohen Temperaturen dem Dulong-Petit'schen Werte an. Damit gab man sich einigermassen zufrieden und konnte dies auch mit einem gewissen Rechte, solange man das Verhalten dieser Stoffe, namentlich die starke Temperaturabhängigkeit, als Ausnahme ansehen konnte.

Aber die Forschungen der letzten 20 Jahre gestalten dies eben nicht mehr. Denn das Maxwellsche Wärmetheorem (in der Planckschen Formulierung) verlangt allgemein, daß die Atomgewichte aller festen Stoffe mit steigender Temperatur abnehmen und beim Werte $T = 0$ selbst zu

⁴⁾ G. E. Lewis, *Selected I. organic. Chemie* 26, 8. 1905, 1907.

Soll werden, und die experimentellen Forschungen von Verast und seinen Schülern haben dies glänzend bestätigt [Kap. VII, Nr. 78, pag. 381]. Danach ist das Verhalten der Gase Bor, Silizium, Kohlenstoff keines Ausnahmefall, sondern die Regel, d. h. bei hinreichend tiefen Temperaturen sind die Atomwärmen aller Gase viel kleiner als 6, welcher Wert sie erst bei höheren Temperaturen erreichen. Bei welcher Temperatur, das hängt von der Natur des Körpers ab. Bor, Silizium, Kohlenstoff haben nur die Eigenschaft, daß sie bei Raumtemperatur diesen Wert noch nicht erreicht haben; das ist also lediglich ein quantitativer Unterschied.

Nach unserer Theorie sollte gemäß (87) die Atomwärme aber vollkommen unabhängig von der Temperatur sein.

Man konnte eine Temperaturabhängigkeit, wenn man an der Gültigkeit des Äquipartitionstheorems, d. h. der Gleichungen der Dynamik, festhält, nur durch die Abnahme der Zahl der Freiheitsgrade mit steigender Temperatur erklären. Eine davon, daß bei immer weiteren Sinken der Temperatur immer mehr Moleküle sich zusammenschließen („agglomerieren“) und vollkommen starr werden, bis beim absoluten Nullpunkte nur noch die einiger starrer Körper vorhanden wäre. Solche „Agglomerationshypothese“ sind mehrfach, teilweise mit großen Schwierigkeiten, versucht worden; sie scheitern an der Tatsache, daß die Körperfähigkeit der festen Stoffe nicht in dem Maße mit der Temperatur abnimmt, wie diese Hypothese es verlangt, insbesondere, daß sie beim absoluten Nullpunkte noch endlich ist. Der Widerspruch bleibt also bestehen, und wir müssen konsequentenfalls konstatieren: Die kinetische Theorie der speziellen Warmen fester Körper stimmt mit den Tatsachen nur bei hinreichend hohen Temperaturen überein; bei tiefen versagt sie vollkommen.

Dies ist wiederum ein Hinweis darauf, daß die Gleichungen der Dynamik bei Molekülprozessen nicht mehr strenge Gültigkeit besitzen können. Wir kommen im letzten Kapitel darauf zurück.

33. Schmidt: Iode Wellen.

Wie bereits in Nr. 34 bemerkt, haben die großen Werte für die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle, die schon bei normalen Temperaturen nach Hunderten von Metern in der Sekunde abirrt, zu einem Einwande gegen die kinetische Theorie Veranlassung gegeben. Boys-Ballot hat 1888 diesen Einwand etwas folgendermaßen formuliert: Nach der Anschauung der kinetischen Theorie legen die Moleküle in der Sekunde Wege von Hunderten von Metern zurück; die Folge davon müßte die sein, daß zwei verschiedene Gase außerordentlich schnell ineinander diffundieren, während die Erfahrung zeigt, daß die Diffusion im Gegenteil verhältnismäßig langsam vor sich geht. Daher müsse die Grundlage der kinetischen Theorie, die diese Geschwindigkeiten geliefert habe, berichtigt werden.

Clausius hat den Fehlschluß, der in dieser Überlegung liegt, aufgedeckt. Es braucht nämlich nicht, daß die Moleküle während einer Sekunde sehr häufige Zusammenstöße miteinander erleiden, die die Geschwindigkeitsrichtungen ändern. Wenn man die geradlinigen Stücke, aus denen die Bahn eines Moleküls zwischen zwei Stößen besteht, für eine Sekunde zu einer geradlinigen Strecke zusammenlegte, so würde diese Strecke allerdings Hunderte von Metern betragen. In Wirklichkeit jedoch ist die Fortbewegung eines Moleküls sehr langsam, eben wegen der großen Zahl von Richtungsänderungen, die die Geschwindigkeit in der Sekunde erleidet. Die Bahn eines Moleküls hat also etwa die Gestalt der Fig. 37.

Die Strecke, die ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, nennt man nach Clausius seine „freie Weglänge“; wir können



Fig. 37.

etwasiß nur ihren Mittelwert, die sogenannte „mittlere Weglänge“, berechnen. Es ist klar, daß sie um so kleiner ausfällt, je größer die Zahl der Stöße in der Sekunde, die sogenannte „Stoßzahl“ ist, d. h. je mehr Teile die Strecke von der Länge der mittleren Geschwindigkeit \bar{c} durch die Zusammenstöße aufgespalten wird.

Wir werden also zunächst die Stoßzahl berechnen.

Wir greifen von allen Molekülen, die wir im folgenden wieder als starr elastische Kugeln betrachten, zunächst diejenigen heraus, deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$, w und $w + dw$ liegen. Geometrisch gesprochen heißt das, daß wir nur solche Moleküle betrachten, deren „Geschwindigkeitspunkt“ im Geschwindigkeitsraum im Volumenelement $du dv dw$ liegt. Nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetze ist deren Zahl, wenn die Gesamtzahl N ist:

$$N f(u, v, w) du dv dw,$$

wo für $f(u, v, w)$ die Maxwell'sche Funktion nach Gl. (16a) einzutragen ist. Diese Moleküle mögen im folgenden der Kürze halber als „Moleküle vom Typus A“ oder als „A-Moleküle“ bezeichnet werden. In der Volumeneinheit liegen also

$$(N) \quad v f(u, v, w) \, du \, dv \, dw$$

A-Moleküle.

Als Moleküle vom Typus B oder kurz als „B-Moleküle“ wollen wir solche bezeichnen, deren Geschwindigkeitselement im Volumenelement $du' dv' dw'$ des Geschwindigkeitselementes liegt, die also Geschwindigkeitskomponenten zwischen u' und $u' + du'$, v' und $v' + dv'$, w' und $w' + dw'$ besitzen. Ganz entsprechend sei der Anzahl der B-Moleküle in der Volumeneinheit:

$$(N) \quad v f(u' v' w') \, du' \, dv' \, dw'.$$

Wir wollen nun zuerst Zusammenstöße nur zwischen den A- und den B-Molekülen betrachten, und zwar diese nur unter einer besonderen Beschränkung, nämlich der, daß im Moment des Zusammenstoßes die Zentrallinie (die Verbindungsline der Kugelmittelpunkte), vom Molekül A nach B gerichtet, eine bestimmte Richtung im Raume habe, letzteres natürlich wieder mit einer bestimmten Intervallbreite aus den vor George früher erwähnten Gründen.

Die Zentrallinie möge also Richtungskosinusse zwischen l und $l + dl$, m und $m + dm$, n und $n + dn$ besitzen. Tragen wir die Richtungen der Zentrallinie von einem Punkte O des Raumes aus aus, so sollen also die hier betrachteten Zentrallinien alle durch ein bestimmtes Oberflächenelement dH der um O geschlagenen Einheitskugel hindurchgehen (Fig. 25).

Die hier betrachteten Stöße, die also drei Bedingungen genügen, wollen wir Stöße von der Klasse α („ α -Stöße“) nennen.

Der Umstand, daß wir die Moleküle als Kugeln betrachten, ermöglicht eine einfache geometrische Definition des Stößen. Denn wenn die Kugeln den Durchmesser d haben, so findet ein Zusammenstoß jedenfalls dann statt, wenn die Länge der Zentrallinie den Wert d annimmt. In Fig. 26 sei A der Mittelpunkt eines A-Moleküls; schlagen wir um A eine Kugel mit dem Moleküldurchmesser d als Radius, so findet also ein Zusammenstoß mit einem B-Molekül statt, wenn der Mittelpunkt B eines solchen diese Kugelfläche berührt, und insbesondere ein Stoß von der Klasse α , wenn die Richtung \overline{AB} die Richtungskosinusse l, m, n hat

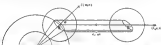


Fig. 25.

(wie wir kurz sagen wollen, um nicht immer das Intervall mitzuschreiben, zu nennen). Der in Fig. 89 noch gezeichnete Kreis mit dem Mittelpunkt B' soll das zur Zeit t stehende Molekül B zur Zeit $t + \Delta t$ von dem Kollisionsteil zeigen.

Die bei Stößen von der Klasse α eingeschlagenen Richtungen scheitern aus der Kugel von A mit dem Radius δ offenbar ein Oberflächenintegral von der Größe $\pi \delta^2 K$ heraus, da sie aus der Richtungskugel ein solches von der Größe δK ausschneiden sollten. Der durch diese Richtungen erfüllte Kegel mit der Spitze in A ist in der Figur gezeichnet.

Wir wollen nun berechnen, wieviele B -Moleküle mit mittlerem vom A -Molekül in der Zeit Δt zusammenstoßen. Diese Rechnung lautet so:



ist. Das Minuszeichen rührt daher, daß $(1 + \alpha_\mu + \alpha_\nu)$ gleich dem Kosinus des Supplementwinkels von θ ist; der Kosinus des stumpfen Supplementwinkels ist aber negativ, und da das Volumen stets positiv sein muß, muß in der obigen Gleichung das Minuszeichen beseitigt werden.

Da wir nach (90) im Kollisionsmoment $r f(u'v'w') du' dv' dw'$ B-Moleküle liegen, so entsprechend in unserem Zylinder die Anzahl:

$$(91) \quad r f(u'v'w') d^3 u' \cos \theta dK da dv dw dw' dt.$$

Alle diese B-Moleküle und nur diese B-Moleküle stoßen in der Zeit dt mit unserem A-Molekül so zusammen, daß ein Zusammenstoß von der Klasse α vorliegt.

Von haben wir aber nicht ein A-Molekül, sondern deren im Kollisionsmoment die Anzahl (90); also haben wir gewissermaßen die Fig. 59 im Kollisionsmoment in $r f(uv) du dv dw$ Exemplaren nebeneinander als vorhanden zu denken. Es kommt also im ganzen in der Zeit dt und im Kollisionsmoment die folgende Zahl $r_\alpha dt$ Zusammenstöße von der Klasse α vor:

$$(92) \quad r_\alpha dt = r^2 f(uv) f(u'v'w') d^3 u' \cos \theta dK da dv dw dw' dt.$$

In einem Ausdrucke haben wir hier uv und u' die Maxwell'sche Funktion (40a) eingelegt. Indem wir der Kürze halber

$$\frac{u^2 + v^2 + w^2}{\alpha^2} + \frac{u'^2 + v'^2 + w'^2}{\alpha'^2} = \alpha^2,$$

setzen, schreiben wir, wenn wir auf beiden Seiten durch dt dividieren:

$$(93) \quad r_\alpha = r^2 \frac{d}{dt} r^{-\frac{2}{\alpha}} r^{-\frac{2}{\alpha'}} d^3 u' \cos \theta dK da dv dw dw' dt;$$

r_α bedeutet dabei offenbar die Zahl der Zusammenstöße von der Klasse α pro Sekunde und Kollisionsmoment.

Von wollen wir aber gar nicht die Zahl der „ α -Zusammenstöße“ pro Sekunde und Kollisionsmoment kennen, sondern alle überhaupt vorhandenen Zusammenstöße pro Sekunde und Kollisionsmoment. Wir setzen uns also der Reihe nach von den drei Voraussetzungen, die in der Definition der „ α -Zusammenstöße“ liegen, befreien.

Zunächst wollen wir die Bedingung fallen lassen, daß die Zentrifuge — bzw. genau — durch das Element dK der Richtungskegel mit den Richtungsklassen λ, μ, ν übereinstimmt; jetzt sollen die Zentrifugen vielmehr alle Richtungen annehmen können, bei denen ein Zusammenstoß möglich ist. Wir können durch Einführung von Polkoordinaten θ, ϕ und der Richtungskegel setzen:

$$dK = \sin \theta d\theta d\phi,$$

wobei insbesondere θ der in Fig. 59 definierte Winkel ist; ϕ ist der Azimut, um die Richtung MP der Fig. 59 herumgemessen. Zusammenstöße können stattfinden offenbar bei jedem Azimut zwischen θ und 2π ; da-

gegen das θ nur zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ (nicht zwischen 0 und π) verläuft. Man sieht dies am leichtesten so ein: Das in unsere vorherigen Betrachtungen verwendete Zylindervolumen

$$\theta^2 dK \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \text{ von } \theta = \theta \sin \theta \cos \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\varphi \, d\varphi,$$

muß natürlich positiv sein, damit die ganze Betrachtung ihren Sinn behält, d. h. θ darf nicht negativ werden, womit obige Behauptung bewiesen ist.

Um also — bei beliebigen Richtungen der Geschwindigkeit — die Zusammenhangs- und Kollisionsformeln zwischen A- und B-Molekülen zu erhalten, müssen wir in (34) nach Einführung des obigen Wertes für dK über θ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$, über φ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ integrieren. Nennen wir in leicht verständlicher Bezeichnung die gesuchte Anzahl pro Sekunde und Kollisionsmetre v_{AB} , so haben wir also die Gleichung:

$$(35) \quad v_{AB} = \frac{n^2 p}{2} r^{-p(p+1)} \theta^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta \, d\theta \, d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta' \cos \theta' \, d\theta' \, d\varphi'$$

oder:

$$(36) \quad v_{AB} = \frac{n^2 p}{2} r^{-p(p+1)} \theta^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta \, d\theta \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta' \cos \theta' \, d\theta'.$$

Diesen Ausdruck müssen wir nun noch integrieren über alle Werte von u, v, w , d. h. über alle A-Moleküle, sowie über alle Werte u', v', w' , d. h. über alle B-Moleküle. Wenn wir dies tun, so haben wir aber jedes Molekül zweimal gezählt, indem jedes einmal als A-Molekül, einmal als B-Molekül fungiert. Die erhaltene Zahl müssen wir also noch mit 2 dividieren.

Um die Integration bequem auszuführen, führen wir neue Variablen ein durch die Definitionen:

$$(37) \quad \begin{cases} \frac{1}{2}(u+v) = U_1, & u'-v = U_2, \\ \frac{1}{2}(v+w) = V_1, & v'-u = V_2, \\ \frac{1}{2}(w+u) = W_1, & w'-w = W_2. \end{cases}$$

Die Größen mit dem Index 1 sind dabei offenbar die Komponenten der Geschwindigkeit des gemeinsamen Schwerpunktes der zwei Moleküle, die mit dem Index 2 die Komponenten der relativen Geschwindigkeit c_r , die wir schon eingeführt haben.

Wir haben jetzt den Ausdruck

$$(du \, dv \, dw) (du' \, dv' \, dw')$$

in die neuen Variablen zu transformieren; dies kann hier in drei Schritten geschehen, die durch die drei Klammern angedeutet sind, da u und u' nur Funktionen von U_1 und U_2 sind, u. s. w. Nach (37) ist z. B.:

$$dU_1 = \frac{1}{2} du + \frac{1}{2} dv,$$

$$dU_2 = -\frac{1}{2} du + \frac{1}{2} dv,$$

$$d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} |g\rangle d\mathbf{r} = d\mathbf{r}.$$

da die Substitutionsdeterminante den Wert $+1$ hat. Ebenso bei den ersten Paaren von Differentialen. Das ist einfach:

(98) *da da da da' da' da' da'* = IC, IT, II, IC, IT, II.

Figure 1

$$\text{QED} \quad \left\{ \begin{array}{l} a^3 + c^3 = a^3 + b^3 + c^3 + d^3 + e^3 + f^3 \\ = \frac{1}{3}(C^3 + F^3 + 3CF) + \frac{1}{3}(C^3 + F^3 + 3CF) \end{array} \right.$$

Zusatz 1 ist noch Definition der relativen Geschwindigkeit:

$$c = c_0 + c_1 + c_2$$

1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 26

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathbf{r}_{AB} &= \frac{a^2 \mathbf{p}}{r} \mathbf{a}^{-1} p \mathbf{a} \mathbf{p} + (a^2 + 2a^2 p^2 + \frac{1}{2} a^2 p^4 + r^2 + 2r^2 p^2 \\ &\quad + 2r^2 p^4) \mathbf{p} \mathbf{p} \mathbf{p} + (r^2 - 2r^2 p^2) \mathbf{a} \mathbf{p} \mathbf{a} + 2r^2 \mathbf{a} \mathbf{p} \mathbf{p} \mathbf{a} + 2r^2 \mathbf{a} \mathbf{p} \mathbf{a} \mathbf{p} \mathbf{a} \mathbf{p} \mathbf{a} \end{aligned} \right.$$

Wiederum ist es offenbar zweckmäßig, sowohl für $C_2V_2W_2$, als auch für $C_1V_1W_1$ Polarkoordinaten einzuführen:

$$(200) \quad \begin{cases} T_1 = C \sin \theta \cos \varphi, & T_2 = c \sin \theta \cos \varphi', \\ T_3 = C \sin \theta \sin \varphi, & T_4 = c \sin \theta \sin \varphi', \\ H_1 = C \cos \theta, & H_2 = c \cos \theta'. \end{cases}$$

www.elsevier.com/locate/jmb

$$(208) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} + \frac{\partial F_2}{\partial x_2} + \frac{\partial F_3}{\partial x_3} + \frac{\partial F_4}{\partial x_4} + \frac{\partial F_5}{\partial x_5} \\ = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial F_1}{\partial x_1} + \frac{\partial F_2}{\partial x_2} + \frac{\partial F_3}{\partial x_3} + \frac{\partial F_4}{\partial x_4} + \frac{\partial F_5}{\partial x_5} \right) \end{array} \right.$$

*Zitiert nach: *Leitender Untersuchungen*, wird ebenfalls (1981).

(106) $\eta_{\text{eff}} = \frac{2\pi^2 P}{3} e^{-\beta P} + 4\pi^2 P \text{Ch}(\beta P) \text{ for } \beta P \ll 1$ and $\eta_{\text{eff}} = 2\pi^2 P \text{Ch}(\beta P)$ for $\beta P \gg 1$

Dieser Ausdruck ist nun zu integrieren über C und α , von 0 bis 2π über θ und θ' von 0 bis π , über φ und φ' von 0 bis 2π , und schließlich ist das Ergebnis nach der obigen Bemerkung noch durch 2 zu dividieren, damit wir die Stoßzahl Z aller Moleküle pro Sekunde und Kubikzentimeter erhalten. Es ist also:

[illegible]

Die beiden Integrationen über q und q' liefern den Faktor $4\pi^2$, die beiden über θ und θ' den Faktor 4, so daß wir schließlich erhalten:

$$(108) \quad x = \alpha_1 \rho^2 \rho^2 \int_0^{\pi} e^{-\alpha_1 \rho^2 \cos^2 \theta} d\theta \int_0^{\pi} e^{-\frac{\rho^2}{2}} d\theta d\phi,$$

Teile aus noch übrigen Integralen lassen sich durch partielle Integration genau nach dem Muster der in Nr. 83 und 84 vorgenommenen Ausföhrung, und man erhält schließlich für die Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde und Kubikcentimeter:

$$(107) \quad Z = \frac{1}{2} \frac{dN}{dt} \sqrt{2\pi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} n^2 \bar{c}^2 \bar{l},$$

wenn wir noch den Wert für die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} nach Gl. (44) einföhren.

Jeder Zusammenstoß benötigt zwei freie Weglängen — von jedem der beiden zusammenstoßenden Moleküle eins —, da also n Moleküle pro Kubikcentimeter vorhanden sind, beschreiben diese in der Sekunde zusammen

$$\sqrt{2\pi} n^2 \bar{c}^2 \bar{l}$$

freie Weglängen. Um die „mittlere freie Weglänge“ \bar{l} zu finden, bestimme wir nun einfach so schließend: Der obige Anzahl von freien Weglängen geteilt mit der Anzahl der Moleküle, liefert eine Länge von $2\sqrt{2\pi} n \bar{c}^2 \bar{l}^2$; andererseits ist dieser Ausdruck gleich $n \bar{l}$, da jedes der n Moleküle die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} hat. Durch Vergleich folgt:

$$(108) \quad \bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} n \bar{c}^2} = \frac{0.001}{n \bar{c}^2}.$$

Das ist die von Clausius definierte mittlere freie Weglänge; der obige Ausdruck für dieselbe wurde zuerst von Maxwell angegeben: Clausius, der das Veröhrungsvermögen damals noch nicht kannte, fand statt dessen den naheliegenden Wert $\frac{0.001}{n \bar{c}^2}$, indem er allen Molekülen eine und dieselbe Geschwindigkeit beilegte. Man erkennt übrigens an (108), daß das Produkt $\bar{l} \bar{c}$, oder was dasselbe ist, da \bar{c} proportional dem Druck p ist, daß das Produkt $p \bar{l}$ konstant sein muß; diese Bemerkung werden wir später benutzen.

Aus (108) läßt sich wieder eine andere Größe Z_1 bilden, die sowohl auch als Stoßzahl bezeichnet wird, nämlich die Zahl der Zusammenstöße eines Moleküls pro Sekunde. Diese erhält man offenbar aus (106) durch folgende einfache Erwögung: Denkt man sich die Z_1 Weglängen \bar{l} eines Moleküls pro Sekunde zusammengelegt, so stellt man eine Strecke von der Länge \bar{l} erhalten, also ist:

$$(109a) \quad Z_1 = \frac{Z}{n} = \sqrt{2\pi} n \bar{c}^2 \bar{l}.$$

Durch die obigen Darlegungen ist man in der Tat das im Eingang dieser Nummer erörterte Bedenken widerlegt. Denn die Beobachtungen föhren dazu — wie wir später genauer darlegen werden —, den Gasen bei 0 Grad und Atmosphärendruck mittlere freie Weglängen von etwa 10^{-6} cm Länge zuzuschreiben, was Milliarde von Zusammenstößen für

(jedes Molekül pro Sekunde bedeutet.) Es ist demnach erklärt, weshalb die große Geschwindigkeit die Moleküle nur relativ langsam seinen Ort verandert.

Man kann auch noch auf einem andern Wege zu dem Resultat der freien Weglänge kommen, der von Clausius benutzt, und den wir vorzuziehen anderten wollen.

Nehmen wir eine gewisse Zahl N_{ges} von Molekülen betrachten, die eine bestimmte Größe und Richtung der Geschwindigkeit (φ) haben, und diese auf einem Wege verfolgen, so werden nach Durchlaufung einer Strecke l nur noch $N_l < N_{\text{ges}}$ Moleküle mit derselben Größe und Richtung der Geschwindigkeit vorhanden sein, da ein Teil auf dem Wege l durch Zusammenstoße abgelenkt worden ist. Durch einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen läßt sich zeigen, daß zwischen N_l und N_{ges} die Relation besteht:

$$(103) \quad N_l = N_{\text{ges}} e^{-l/\lambda},$$

wo l eine solche Strecke ist, daß nach ihrer Durchlaufung die Zahl N_l auf den e -ten Teil herabgesunken ist. λ ist genau das, was wir freie Weglänge genannt haben. Denn in der Clausius'schen Wahrscheinlichkeitstechnik ist $\frac{N_l}{N_{\text{ges}}}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül den Weg l ohne Zusammenstoß zurücklegt.

Maß Gl. (103) im voraussetzlichen identisch ist die Differentialgleichung:

$$(103a) \quad \frac{dN_l}{dl} = -\frac{N_l}{\lambda},$$

oder auf die Volumeneinheit bezogen:

$$(103b) \quad \frac{dN_l}{dl} = -\frac{N_l}{\lambda}.$$

Von der durch diese Gleichungen definierten Größe λ muß man noch das Mittelwerts über alle Geschwindigkeiten der Moleküle gebildet werden, der sich mit Hilfe des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes auch auf diesem Wege genau so ergibt, wie wir ihn in (102) gefunden haben.

Auf einen Punkt sei noch besonders aufmerksam gemacht.

Bei der Berechnung der Zahl der Zusammenstöße haben wir von der Voraussetzung Gebrauch gemacht, die in Nr. 77 formuliert wurde, daß die Moleküle aller Geschwindigkeiten (hier die A - und B -Moleküle) — jede Sorte für sich genommen — den Raum gleichmäßig erfüllen sollen. Jede Molekülart (A oder B) soll sich demnach unabhängig von der andern auf den Raum verteilen.

Diese Annahme ist bekanntwegs selbstverständlich, wie man früher geglaubt hat, sondern ist eine besondere Hypothese¹⁾, die von

¹⁾ Die gewöhnlichen Zahlenangaben stehen in der Tabelle auf pag. 424.

²⁾ Dieser Sachverhalt hat zuerst Burbury klar erkannt; vgl. seine „Kinetic Theory of Gases“, Cambridge 1899, § 26.

Boltzmann und andere verstehen als die „Hypothese der molekularen Unordnung“ bezeichnet wird. Es ist für das Folgende wichtig, festzustellen, daß dennoch die klassische „Stoßzahlansatz“ eine Wahrscheinlichkeitsaussage in sich birgt: die Stoßzahl (107) ist keineswegs die „wirkliche“, sondern nur die „wahrscheinliche“.

Wir beschließen diese Nummer mit der Beschreibung einer Versuchsanordnung von Born und Bornemann²⁾, mit der es ihnen 1903 am ersten Mal gelang, auf direktem Wege die mittlere freie Weglänge \bar{l} zu messen. Die Methode beruht, ganz ebenso wie die Sternsche Methode zur Bestimmung der Molekulargeschwindigkeit, die wir in No. 84 besprochen haben, auf der Erzeugung eines Molekularevents an hoch orbitalem Metall im Vakuum.

In Fig. 60 ist S ein Silberzylinder, der durch einen (nicht mitgezeichneten) elektrischen Ofen auf die Schmelztemperatur erhitzt werden

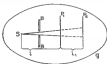


Fig. 60.

kann. Es sendet dann Silbermoleküle nach allen Seiten aus, von denen durch das Loch der Blende SS ein geometrisch scharf begrenzter Strahl ausgeht. Im Abstand l von der Strahlungsquelle S befindet sich eine Auffangplatte P_1 aus Glas, an der sich die Silbermoleküle kondensieren; in einem zweiten Versuch kann P_1 beiseite und in der größeren Entfernung $(l + l_1)$ durch eine andere Auffangplatte P_2 ersetzt werden. Die ganze Anordnung ist in ein evakuierbares Gefäß G eingeschlossen. Ist das Vakuum vollkommen, so finden keine Zusammenstöße von Silbermolekülen mit Luftmolekülen statt: alle Silbermoleküle kondensieren sich entweder auf P_1 oder auf P_2 , je nach dem, welche Platte im Strahlengange sich befindet. Haben wir dagegen einen von Null verschiedenen Luftdruck, so kommen nicht alle von S ausgehenden Moleküle auf P_1 an und noch weniger auf P_2 , da auf dem Wege l bzw. $(l + l_1)$ Zusammenstöße stattfinden, die die Zahl der ankommenden Moleküle nach dem Gesetz der Gleichung (109) vermindern. Die Dicken D_1 und D_2 der auf P_1 und P_2 niedergeschlagenen Schicht Silber sind natürlich proportional

²⁾ M. Born und E. Bornemann, Phys. Zeitschr. Bd. 21, pag. 528, 1920.

der Zahl der ankommenden Silberatome, und wir haben in leicht verständlicher Beschreibung durch einmalige Anwendung von (106) die beiden Gleichungen:

$$R_1 = R_0 e^{-\frac{1}{2} \frac{I}{\lambda}},$$

$$R_1 = R_0 e^{-\frac{I + I'}{2\lambda}}.$$

Durch Logarithmieren und Subtrahieren folgt daraus:

$$\log \frac{R_0}{R_1} = \frac{1}{\lambda} = \log \frac{R_0}{R_1'}.$$

womit sich für λ der Wert ergibt:

$$\lambda = \frac{I}{\log \frac{R_0}{R_1}}.$$

Tatsächlich gestaltet sich die Ausführung der Versuche etwas komplizierter, da man kein vollständiges Vakuum herstellen kann; man muß zwei Parallelversuche bei zwei verschiedenen Drucken anstellen; doch ist dies grundsätzlich ohne Bedeutung.

Bei dem Versuche haben Born und Bornemann z. B. folgendes Ergebnis:

$$\text{Druck } p_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm Hg:}$$

$$\lambda_0 = 1,7 \text{ cm.}$$

Wenn man berücksichtigt, daß die mittlere freie Weglänge λ umgekehrt proportional dem Druck ist, so erhält man für die freie Weglänge λ_0 bei dem Druck $p_0 = 76 \text{ cm Hg}$ die Gleichung:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{76}; \quad \lambda_0 = 1,7 \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{76} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Diese Größe stimmt, wie wir später (vgl. die Tabelle auf pag. 484) sehen werden, in der Tat der Gaskonstante nach vollkommen mit den nach indirekten Methoden erhaltenen Werten überein.

33. Temperatur einer bestimmten Größe (Impuls oder Energie).

Mit dem Begriff der freien Weglänge und der Stoßzahl sind die Erscheinungen der inneren Reibung und der Wärmeleitung der Gase sehr innigste verknüpft, wie die folgende Deduktion zeigen soll.

Betrachten wir ein Gas, das zwischen parallelen Wänden eingeschlossen ist; die eine habe die Temperatur T_1 , die andere die Temperatur T_2 , wo $T_1 > T_2$ sei. Es haben also die Moleküle in unmittelbarer Nähe der ersten Wand eine größere mittlere kinetische Energie, als die in unmittelbarer Nähe der zweiten Wand, da ja die Temperatur proportional der mittleren kinetischen Energie ist, und die Gasmoleküle durch Stoß auf die Wände dieselbe kinetische Energie pro Freiheitsgrad annehmen, wie diese selbst. Werden die gegenüberenden Wände auf konstanter Tem-

peratur gehalten, so bildet sich ein stationärer Zustand aus, und es wird durch die Stöße der Moleküle untereinander pro Zeiteinheit durch jede der Wänden parallel Flächeneinheit eine bestimmte Quantität Wärme „transportiert“; das ist die zuerst von Maxwell gegebene kinetische Deutung des Vorgangs der Wärmeleitung.

Ganz ähnlich bei der inneren Reibung.

Von den beiden das Gas begrenzenden Ebenen habe die eine in ihrer Ebene eine bestimmte Geschwindigkeit, die andere dagegen ruhe. Die in unmittelbarer Nähe der bewegten Platte befindlichen Moleküle erhalten demnach bei ihren Zusammenstößen mit der Wand eine größere Bewegungsgröße (Impuls), als die Moleküle an der ruhenden Wand, und diese Differenz des Impulses suchen die Moleküle unter sich durch Stöße auszugleichen; das ist der Vorgang der inneren Reibung nach der Hertz'schen



Fig. 61.

Auffassung: es wird pro Sekunde durch jedes Quadratcentimeter parallel der begrenzenden Wänden eine bestimmte Impulsmenge „transportiert“.

Nennen wir allgemein die Quantität einer bestimmten physikalischen, jedem Molekül zukommenden Größe G (z. B. Impuls, Energie, Masse, elektrische Ladung), die pro Sekunde durch das Quadratcentimeter transportiert wird, den „Transport“ G dieser Größe, so tritt durch ein Flächenelement dA in der Zeit dt die Quantität

$$G dA dt$$

Hindurch. Für diese Größe haben wir eine allgemeine, für den stationären Zustand geltende Gleichung aufzustellen, deren Spezialisierung uns für $G =$ Impuls die Gesetze der inneren Reibung, für $G =$ Energie die der Wärmeleitung liefern wird.

Wir schließen uns an eine Darstellung an, die Ludwig Boltzmann¹⁾ gegeben hat.

Es seien in der Fig. 61 zwei Ebenen $x = 0$ und $x = h$ senkrecht zu der vertical verlaufenden x -Achse; ferner sei $x = x$ die Gleichung einer Ebene zwischen denselben; AB sei ein Stück von der Größe der Flächenein-

¹⁾ L. Boltzmann, Vorlesungen über kinetische Gastheorie, Bd. I, pag. 143.

heit in dieser Ebene. Wir wollen annehmen, daß die Quantität Q , die jedem Molekül zugehört, nur von v abhängig sei; ihre Werte in den drei Ebenen sind dann $Q(x)$, $Q(y)$ und $Q(z)$; wir wollen dies schreiben, $Q(z)$ sei größer als $Q(y)$. Es ist nun zu berechnen, welcher Betrag Q von Q pro Sekunde und Flächeneinheit durch \overline{AB} hindurchtransportiert wird. Wir wollen zunächst nur bestimmte Moleküle, die \overline{AB} erreichen, ins Auge fassen, nämlich nur solche, die die Geschwindigkeit v besitzen; davon seien im Kollisionsmeter ν enthalten. Auch von diesen spricht, angewandten Molekülen betrachten wir nur diejenigen mit einer bestimmten Geschwindigkeitsrichtung, nämlich diejenigen, die \overline{AB} von oben nach unten durchsetzen und deren Richtung mit der negativen z -Achse Winkel zwischen θ und $(\theta + d\theta)$ bildet.

Davon gibt es nach Gleichung (6) im Kollisionsmeter:

$$\frac{1}{2} \sin \theta \, d\theta.$$

Fläche welcher Moleküle treffen aus von oben die Fläche an? Offensichtlicher als diejenige, die Kräftefeld des schiefen Zylinders mit der Grundfläche $\overline{AB} = 1$ und der Schenklänge v (oder der Höhe $v \cos \theta$) tragen. Folglich, da im Kollisionsmeter

$\left(\frac{1}{2} \sin \theta \, d\theta\right)$ Moleküle dieser Art enthalten sind, treffen pro Sekunde

$$(110) \quad dN = \frac{1}{2} \sin \theta \, d\theta \, v \cos \theta$$

Moleküle der gewissen Art*) die Flächeneinheit \overline{AB} . Eines dieser Moleküle, das \overline{AB} erreicht, habe nun seinen letzten Zusammenstoß mit einem andern Molekül in der (parallel z liegenden) Entfernung l' gehabt, wie es in der Fig. 62 angedeutet ist; dieser Zusammenstoß fand also statt in der Ebene

$$x + l' \cos \theta = \text{const.},$$

in der die Quantität Q den Wert

$$(111) \quad Q(x + l' \cos \theta) = Q(x) + l' \cos \theta \frac{dQ(x)}{dx}$$

bekam; die Entwicklung nach Taylor ist nach dem ersten Gliede abgebrochen, da vorausgesetzt wird, daß die relative Änderung von $Q(x)$ auf der Strecke $l' \cos \theta$ sehr klein ist. Die durch (111) bestimmte Zahl



Fig. 62.

*) Die hier angewandten Moleküle sind, abgesehen von der etwas veränderten Bezeichnung, offenbar identisch mit den sogenannten $(1-\theta)$ -Molekülen des St. W.

ΔN_1 von Molekülen transportiert also pro Sekunde die folgende Quantität von G durch die Flächeneinheit \overline{AB} :

$$(113) \quad \sum_i^{n_1} \left[G(x) + \epsilon \cos \vartheta \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right].$$

Darin sind von $G(x)$, von ϵ und $\frac{\partial G(x)}{\partial x}$ bezüglich der Summation über alle Moleküle dasselbe, ϵ dagegen schwankt um einen Mittelwert, den wir $\bar{\epsilon}$ setzen wollen (genauer wäre die Bezeichnung $\bar{\epsilon}$, da dieser Mittelwert von x abhängt). Daher kann man (113) schreiben:

$$\Delta N_1 \left[G(x) + \bar{\epsilon} \cos \vartheta \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right],$$

oder unter Einführung des Wertes (110) für ΔN_1 :

$$(114) \quad \frac{1}{2} n_1 \epsilon \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \left[G(x) + \bar{\epsilon} \cos \vartheta \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right].$$

Will man nun diejenige Quantität von G haben, die von allen Molekülen der Geschwindigkeit c in der Sekunde durch \overline{AB} transportiert wird, so hat man den Ausdruck (114) über ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ zu integrieren; $\vartheta = 0$ entspricht senkrechter, $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ streifender Incidenz der Moleküle auf \overline{AB} ; die so gewonnene Größe wollen wir \mathcal{G}_1^+ nennen, um anzudeuten, daß es der Transport von oben ist. So erhalten wir:

$$(115) \quad \mathcal{G}_1^+ = \frac{1}{2} n_1 c \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[G(x) + \bar{\epsilon} \cos \vartheta \frac{\partial G(x)}{\partial x} \right] \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta,$$

und die elementare Auswertung gibt das Resultat:

$$(116) \quad \mathcal{G}_1^+ = \frac{1}{2} n_1 c G(x) + \frac{1}{4} n_1 c \bar{\epsilon} \frac{\partial G(x)}{\partial x}.$$

Ganz ebenso erhält man den Transport \mathcal{G}_1^- von unten durch die Flächeneinheit \overline{AB} :

$$(117) \quad \mathcal{G}_1^- = \frac{1}{2} n_1 c G(x) - \frac{1}{4} n_1 c \bar{\epsilon} \frac{\partial G(x)}{\partial x}.$$

Also liefert die Differenz $(\mathcal{G}_1^+ - \mathcal{G}_1^-) = \mathcal{G}_1$ den Gesamttransport pro Sekunde durch die Flächeneinheit, der durch die Moleküle mit der Geschwindigkeit c bewirkt wird:

$$(117) \quad \mathcal{G}_1 = \frac{1}{2} n_1 c \bar{\epsilon} \frac{\partial G(x)}{\partial x}.$$

Betrachten wir nunmehr alle Moleküle, nicht nur diejenigen der Geschwindigkeit c , so haben wir (117) über alle Werte von c zu summieren; das können wir in der Weise machen, daß wir $\bar{\epsilon} c$ in den Mittelwert $\bar{\epsilon} \bar{c}$

einsetzen und statt n , die Zahl z vertikaler Moleküle im Kubikzentimeter nehmen. Also folgt schließlich für den gesamten Transport $Q = \sum Q_z$ der Wert:

$$(118) \quad Q = \frac{1}{3} n \bar{c} \bar{\lambda} \frac{dP}{dz}.$$

Diese Gleichung ist nur insofern spezialisiert, als unser Flächenelement AB senkrecht zur z -Achse angenommen war; legen wir das Koordinatensystem beliebig, so hat man, wie leicht zu sehen, die allgemeinere Gleichung:

$$(119) \quad Q = \frac{\pi}{3} \bar{c} \bar{\lambda} \cos \vartheta \frac{dP}{dz}.$$

30. Reibung und Wirtelströmung.

Wir wenden die letzte Formel auf folgenden Fall an (Fig. 58):

Zwischen zwei Platten parallel zur yz -Ebene befindet sich ein Gas; die eine Platte, die etwa in der yz -Ebene selbst liegen möge, sei fest, die andere bewege sich mit der Geschwindigkeit C_x . Dann bildet sich

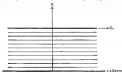


Fig. 58.

im Gas ein Geschwindigkeitsgefälle parallel der x -Achse heraus: es lagern sich im Gas unendlich dünne Schichten übereinander, die mit einer verschiedenen Geschwindigkeit aneinander vorbeigleiten; in der Ebene $x = r$ herrsche etwa die Geschwindigkeit C . Der Geschwindigkeitsunterschied zweier Schichten im Abstande ds sei dC ; dann übt die längeren der beiden Schichten pro Flächeneinheit auf die Flächeneinheit der kürzeren eine streuende Kraft aus, die schwingungsgleich $-\eta \frac{dC}{ds}$ ist, wo η der sogenannte Reibungskoeffizient ist. Eine dieser Kraft entgegengesetzte gleiche übt die kürzere Schicht auf die längere aus; sie hat also den Betrag $+\eta \frac{dC}{ds}$. Eine Kraft ist aber nach den Gleichungen der Dynamik gleich der Änderung der Bewegungs-

größe pro Teilchenheit, d. h. gleich der von der langsameren Schicht pro Flächeneinheit und Sekunde gewonnenen Bewegungsgröße. Also ist in unserem Falle zu setzen:

$$(120) \quad U = p C; \quad Q = + v \frac{dC}{dx} \cdot \gamma$$

p ist dabei die Masse eines Moleküls. Wenden wir darauf (123) an, so folgt:

$$v \frac{dC}{dx} = \frac{p}{\gamma} \frac{d\bar{I}}{dx} p \frac{dC}{dx},$$

woraus sich für den Reibungskoeffizienten η ergibt:

$$(124) \quad \eta = \frac{p}{\gamma} \bar{I} = \frac{1}{\gamma} \cdot \bar{I},$$

letzteres, wenn wir die Dichte $\rho = \gamma p$ einführen.

Ersetzen wir nun nun — was allerdings in Strenge nicht richtig ist — statt \bar{I} in setzen $\bar{I} - \bar{I}$ und führen wir für \bar{I} den Wert (100) ein, so folgt weiter:

$$(125) \quad \eta = \frac{1}{\gamma} \bar{I} \frac{1}{\sqrt{15} \cdot p} = \frac{p \bar{I}}{2 \sqrt{15} p} \cdot \gamma$$

Diese Formel hat zuerst Maxwell 1869 gefunden. Sie führt zu einer hochst interessanten Folgerung: Der Reibungskoeffizient sollte ihr zufolge von der Dichte des Gases, oder, was bei konstanter Temperatur auf dasselbe hinauskommt, vom Druck des Gases unabhängig sein.

Maxwell selbst war ursprünglich geneigt, diese Folgerung für richtig zu halten; indessen haben Experimente von O. E. Meyer und ihm selbst später sie tatsächlich bis zu sehr kleinen Drucken bereits bestätigt. Man kann dies in der Weise prüfen, daß man die Abnahme von Pendelschwingungen oder von Torsionsschwingungen, d. h. das logarithmische Dekrement dieser Schwingungen, bei verschiedenen Drucken mißt. Maxwell konstatierte dabei, daß bei Variation des Druckes von 1 Atmosphäre bis herab zu $\frac{1}{2}$ Atmosphären das Dekrement nicht geändert wurde. Genauere Messungen haben Kundt und Warburg 1895 angestellt. Eine ihrer Versuchsergebnisse sei hier wiedergegeben.

^{*)} \bar{I} ist natürlich nicht die Bewegungsgröße eines Moleküls, sondern ein gewisser gebrochener Mittelwert, bei dem die molekularen Geschwindigkeiten als herausgehoben haben und nur die „echte“ Geschwindigkeit C , d. h. die des Gases als Gasse zu der Stelle v gekommen, tätig geblieben ist.

^{**)} Der Mittelwert \bar{I} auf obigen — streng genommen — auch nicht sehr Zurechnung der Maxwell'schen Verteilungsgesetze gebildet werden; denn diese gilt nur für den Gleichgewichtszustand, während wir hier einen vom Gleichgewichte abweichenden, stationären Zustand betrachten. Die Gleichung (125) kann also in Strenge nicht gelten; ungefähre Berechnungen gelten für die Veranschau-

$10^6 \varphi$	Druck in mm Hg	log. Teil.
	100	0,0000
	500	0,0006
	1000	0,0013
	5000	0,0040
	10000	0,0060
	50000	0,0150

Also bei Variation des Druckes um das Tausendfache keine merkliche Änderung des Reibungskoeffizienten. Bei sehr niedrigen Drücken allerdings nimmt der Reibungskoeffizient — wenigstens scheinbar — stark ab; dies legt jedoch dar, daß dann an der Wand andere Verhältnisse eintreten. Während bei hohem Drücken das Gas an der Wand schließt, tritt dann „Gleitung“, d. h. eine Unstetigkeit der Geschwindigkeit ein, und dieses Phänomen verursacht eine scheinbare Abnahme des Reibungskoeffizienten. Auf diese Erscheinung gehen wir später ein. Wir können also eine gerade glatte Bestätigung der theoretischen Formel konstatieren.

Nach (105) ist η auch von der Temperatur abhängig; da \bar{v} proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur ist, so sollte η auch der Wurzel aus T proportional sein. Beim qualitativ betrachtet wurde dies als eine Zunahme der Reibung mit steigender Temperatur bedeuten. Das ist wiederum insofern ein überraschendes Resultat, als die Reibung tropfbarer Flüssigkeiten bekanntlich umgekehrt mit steigender Temperatur abnimmt. Dennoch hat auch hier die kinetische Theorie den richtigen Sinn der Änderung von η angegeben. Allerdings steigt η nicht proportional \sqrt{T} , sondern schneller. Das ist wohl ohne Zweifel darauf zurückzuführen, daß die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ selbst noch Funktion der Temperatur T ist. In der Tat hat Sutherland 1895 aus demartigen kinetischen Anschauungen eine andere, sich gut bewährende Formel für die Temperaturabhängigkeit hergeleitet.

Im ganzen muß man also dieses Ergebnis als eine äußerst wertvolle Bestätigung der kinetischen Anschauungen betrachten.

Ganz ähnlich ist es mit der Wärmeleitung.

Nehmen wir dieselbe Anordnung wie bei der Reibung (Fig. 58), nur soll die obere Platte jetzt fest sein und eine höhere Temperatur haben, als die untere. Es stellt sich ein Wärmestrom von oben nach unten ein, es wird also Energie abgetragen, und zwar ist, wenn f die Zahl der Teilbewegungen eines Moleküls ist, offenbar:

$$(126) \quad Q = \frac{1}{2} f k T, \quad \Theta = l \frac{dT}{dx},$$

da der Wärmestrom dem Temperaturgradienten proportional ist; l heißt der Koeffizient der Wärmeleitung. Durch Einsetzen in (118) folgt:

$$l \frac{dT}{dx} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{f}{4} k \frac{dT}{dx}.$$

won für i gilt:

$$(124) \quad i = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \bar{c} f k,$$

oder, wenn wir wieder für $\sqrt{\pi} \bar{c}$ den Ausdruck (123) setzen und für \bar{c} den Wert (108) nehmen:

$$(125) \quad i = \frac{f k^2}{2 \sqrt{\pi} \mu \rho}.$$

Gl. (125) lehrt, daß auch i unabhängig von der Dichte, d. h. bei konstanter Temperatur unabhängig vom Druck des Gases ist, und daß i gleichfalls der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional sein soll.

Ferner aber ergibt ein Vergleich des Reibungskoeffizienten η nach (122) und des Wärmeleitkoeffizienten i nach (125) folgenden Zusammenhang zwischen beiden Größen:

$$\frac{i}{\eta} = \frac{1}{2} f \frac{R}{\mu},$$

oder, da $h = \frac{R}{\mu}$ ist:

$$\frac{i}{\eta} = \frac{1}{2} f \frac{h}{\mu} = \frac{1}{2} f \frac{R}{\mu},$$

wo μ das chemische Molekulargewicht ist. Da aber nach (71)

$$\frac{1}{2} f R = C_v,$$

so ist

$$\frac{1}{2} f \frac{R}{\mu} = \frac{C_v}{\mu} = c_v,$$

d. h. gleich der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen. Also ist:

$$(126) \quad \frac{i}{\eta} = c_v,$$

was auf den ersten Blick sicherlich höchst überraschende Beziehung.

Die Erfahrung hat diese Proportionalität durchaus bestätigt, und damit auch die Unabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Druck, in demselben Gase, wie beim Reibungskoeffizienten, sowie ein Wachstum von i mit der Temperatur.

Bei sehr tiefen Drucken findet wieder eine starke Abnahme des Wärmeleitvermögens statt, was wiederum auf einen besondern Vorgang an der Wandung zurückzuführen ist. Eine tritt nämlich ein Temperatursprung ein, der dem „Stößen“, d. h. dem Sprung der Geschwindigkeit bei der Reibung, durchaus analog ist. Man sieht also, daß die Proportionalität in geradem überraschender Weise von der Erfahrung bestätigt wird.

Trotzdem hat der Quotient $\frac{i}{\eta}$ allerdings nicht den von unserer elementaren und ungenügenden Theorie gebildeten Wert c_v , sondern den Wert

$K \approx 1$, wo K ein von der Natur des Gases abhängender Faktor ist. In einatomigen Gasen ist derselbe nach Ausweis der Erfahrung gleich 2,50, für zweiatomige rund 1,50, für dreiatomige etwa zwischen 1,3 und 1,75. Die folgende Tabelle, die wir (grün) einer Arbeit von Eucken¹⁾ entnommen, mag dies belegen.

Gas	10^3	$\gamma \cdot 10^3$	α_1	K
He	1580	1670	0,795	2,50
A	300	3100	0,0365	2,49
H_2	3070	1670	0,20	1,93
H_2	306	1670	0,177	1,93
O_2	270	1622	0,158	1,81
CO	502,5	1670	0,175	1,93
NO	500	1734	0,166	1,97
CH_4	704,5	1530	0,438	1,74
SO_2	100,5	1182	0,109	1,80
CO_2	327,5	1280	0,1630	1,88
N_2O	507,5	1382	0,1575	1,95

Man erkennt also, daß unsere angegebene Theorie zwar die wesentlichen Züge richtig wiedergibt, aber in der abschließenden Wiedergabe versagt. Das liegt besonders — außer an den schon bei Ableitung der Gl. (118) gemachten unvollständigen Annahmen — an folgendem Umstande: Wir haben oben (siehe Anm. 2 auf pag. 426) bereits betont, daß bei unseren statischen, vom Gleichgewichtszustande verschiedenen Vorgänge die Verteilungsfunktion jedenfalls nicht in Übereinstimmung mit der Maxwell'schen identisch ist. Wir müssen hier noch hinzufügen, daß auch kein Grund zu der Annahme besteht, daß bei der Bestimmung derselben Verteilungsfunktion existiert, wie bei der Wärmeleitung.

Von der Art der Verteilungsfunktion hängen nun aber die Mittelwerte \bar{v} ab, die in den Gl. (116) für η und (118) für λ vorkommen, und die wir ohne weiteres als einander gleich angenommen haben. Das ist aber in Übereinstimmung nicht möglich.

Es ist aber nun wichtig, daß bei genauerer Beachtung, vor allem bei gegebener Modifikation der Maxwell'schen Verteilungsfunktion, für einatomige Gase wirklich der Wert $K = 2,50$ erhalten wird, den auch das Experiment gibt. Eine solche strenge Rechnung ist zuerst von Maxwell gegeben worden unter der Annahme, daß die Moleküle Kraftzentren sind, die proportional r^{-2} wirken. Chapman²⁾ hat diese Annahme noch unter der allgemeineren Voraussetzung erhalten, daß die Moleküle sphärische Symmetrie besitzen.

Wir müssen uns hier mit einem Hinweis auf diesen Resultat begnügen. Beachtet sei nur noch, daß Eucken in der genannten Arbeit

¹⁾ A. Eucken, *Physik. Zeits.* 34, pag. 156, 1913.

²⁾ Chapman, *Philos. Transactions* 211, pag. 489, 1916.

sehr eingehende Betrachtungen über den Wert von K angestellt hat; für starr elastische Körper findet er als notwendiges Ergebnis der kinetischen Theorie den Wert 2,5; für starr verformbare den Wert 1,8, was allerdings durch die Erfahrung bestätigt wird; für starr dreiwertige ist nach ihm der Wert $K = 1,75$ zu erwarten, der für nicht starr noch weiter herabgezogen kann. Wenn diese Überlegungen zutreffen — und es hat allen Anschein —, so würden diese Werte von K ebenso charakteristisch für die kinetische Theorie sein, wie die verschiedenen Werte des Verhältnisses von $\frac{p}{\rho}$, aber auch die ähnlichen Schwierigkeiten bieten, was die Zahl der Freiheitsgrade angeht. —

Hier wollen wir uns mit der Feststellung begnügen, daß die Tatsachen der allgemeinen kinetischen Auffassung der Reibung und Wärmeleitung als durchaus günstig sind, wenn auch die Schwierigkeit der Probleme erweilen eine genaue Überestimation zur Zeit nicht erlauben läßt.

Hier sei nur noch darauf hingewiesen, daß die Bestimmung des Reibungskoeffizienten nach (157) nur gestattet, einen Wert für die mittlere freie Weglänge \bar{l} und folglich für die Stoßzahl Z_1 eines Moleküls in der Sekunde gemäß Ol. (195a) zu erhalten. Es haben sich folgende Werte für 0°C und Atmosphärendruck ergeben¹⁾:

Gas	\bar{l}	Z_1
H_2	$1,78 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$	$6000 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$
N_2	$6,36 \cdot 10^{-8} \text{ „}$	$4700 \cdot 10^9 \text{ „}$
O_2	$1,02 \cdot 10^{-7} \text{ „}$	$4300 \cdot 10^9 \text{ „}$
H_2O	$6,91 \cdot 10^{-8} \text{ „}$	$7000 \cdot 10^9 \text{ „}$
CO_2	$6,66 \cdot 10^{-8} \text{ „}$	$5300 \cdot 10^9 \text{ „}$
SO_2	$6,47 \cdot 10^{-8} \text{ „}$	$5200 \cdot 10^9 \text{ „}$

II. Theorie der von der Waalschen Gleitung (Hilfsformel für).

Wir wollen nun noch zeigen, wie die kinetischen Anschauungen ausgedeutet, von den Abweichungen der realen Gase von den idealen Gasgesetzen Rechenschaft zu geben. Es entspricht einem wir bereits aus Kap. II, S. 33, pag. 134ff., daß an Stelle der idealen Gasgleichung andere Zustandsgleichungen treten, deren herabsetzt die v. d. Waalsche Gleichung ist:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{R}{M} T$$

v = spez. Volumen, a und b Konstanten²⁾.

Dies wollen wir deshalb aus den kinetischen Anschauungen herleiten. Auf diesem Wege ist auch v. d. Waals selbst darauf geführt worden, und es zeigt sich auch an diesem Beispiele die große heuristische Kraft unserer Molekulartheorie.

¹⁾ G. E. Meyer, *Kinetische Theorie der Gase*, pag. 183ff.

Wir gehen aus von dem klassischen Virialsatz, den wir in Gleichung (31) formuliert hatten:

$$\sum \frac{1}{2} \overline{r^2} = -\frac{1}{2} \sum (\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz}).$$

Wir haben bereits in Nr. 83 gezeigt, daß diese Gleichung zu den idealen Gasgesetzen führt, wenn man als einzige auf die Moleküle wirkende Kraft das von den Wänden ausgeübten Druck p in Rechnung zieht. In der Tat fanden wir damals für die rechte Seite, das sogenannte Virial, die Gl. (32):

$$= -\frac{1}{2} \sum (\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz}) = -\frac{1}{2} pV,$$

wo V das Gasvolumen des Gases war, wovon durch Kombination mit der vorstehenden Gleichung folgt:

$$(37) \quad pV = \frac{E_{\text{kin}}}{2},$$

was unmittelbar zur idealen Gasgleichung führt.

Wirken jedoch auch noch andere Kräfte zwischen den Molekülen, so sind diese bei Berechnung des Virials mit in Rechnung zu setzen.

Wir wollen also jetzt annehmen, daß zwischen den Molekülen, die wir uns wieder als harte elastische Kugeln denken, wirkende Kräfte wirken, die lediglich Funktionen der Entfernung seien; der absolute Betrag dieser Kräfte soll sehr rasch auf Null herabsinken, wenn die Entfernung der Moleküle eine gewisse Größe überschreitet. Kennen wir die Kraft zwischen zwei Molekülen $\Phi(r)$, wo $r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2$ ist, also (x, y, z) die Lage des Mittelpunktes des einen, (x', y', z') entsprechend des zweiten Moleküls bestimmt, so sind die Kraftkomponenten X, Y, Z bzw. X', Y', Z' , die auf die beiden Moleküle wirken, folgende:

$$(38) \quad \begin{cases} X = \Phi(r) \frac{x-x'}{r}, & X' = \Phi(r) \frac{x'-x}{r}, \\ Y = \Phi(r) \frac{y-y'}{r}, & Y' = \Phi(r) \frac{y'-y}{r}, \\ Z = \Phi(r) \frac{z-z'}{r}, & Z' = \Phi(r) \frac{z'-z}{r}, \end{cases}$$

und das (noch nicht gemittelte) Virial $-\frac{1}{2} \sum (\overline{Xx} + \overline{Yy} + \overline{Zz})$ dieser beiden Moleküle wird daher:

$$= -\frac{1}{2} \left[\left\{ \Phi(r) \frac{x-x'}{r} x - \Phi(r) \frac{x'-x}{r} x' \right\} + \dots \right],$$

oder:

$$= -\frac{1}{2} \frac{\Phi(r)}{r} [(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2] = -\frac{1}{2} r \Phi(r).$$

Daher wird das gesamte (noch nicht gemittelte) Virial, das von diesen Kräften herrührt, offenbar:

$$(39) \quad = -\frac{1}{2} \sum \sum r \Phi(r).$$

we diese Doppelsumme über alle Paare von Molekülen zu erstrecken ist. Dann kommt, wie vorher, der Teil des Virials, der von dem äußeren Druck p herrührt, und wir erhalten insgesamt statt der Gl. (17):

$$(18) \quad pV = \frac{1}{3} N p \bar{r}^2 = \frac{1}{3} \sum \sum \bar{r} \Phi(r).$$

Der Ausdruck $\sum \sum r \Phi(r)$ ist leicht zu berechnen. Betrachten wir ihn zunächst für die Wechselwirkung zwischen einem Molekül a mit dem



Fig. 18.

in einem Volumenelement dV liegendes Moleküle (Fig. 18). In einem Volumenelement liegen im Mittel $dN = \frac{N}{V} dV$ Moleküle, so daß die Wechselwirkung zwischen diesem Volumenelement und dem Molekül a gleich ist:

$$\frac{N}{V} \Phi(r) r dV = \frac{N}{V} \Phi(r) r^2 dV \sin \theta d\theta d\varphi,$$

wenn Polarkoordinaten eingeführt werden. Betrachten wir nun weiter statt des Moleküls a ebenfalls ein Volumenelement dV' ,

so liegen in diesem $\frac{N}{V} dV'$ Moleküle, so daß wir nun für die gesuchte Wechselwirkung zwischen den Volumenelementen dV und dV' erhalten:

$$dV' \frac{N^2}{V^2} \Phi(r) r^2 dV \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Um die gesamte Wirkung zu erhalten, ist dieser Ausdruck sowohl über dV als über dV' zu integrieren; dabei muß aber noch durch 2 dividiert werden, da bei dieser Integration jedes Volumenelement zweimal, einmal als dV , einmal als dV' auftritt. Also ist der gesuchte Ausdruck:

$$\begin{aligned} \sum \sum r \Phi(r) &= \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int dV' \int \Phi(r) r^2 dV \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int dV' \int \Phi(r) r^2 dV. \end{aligned}$$

Da die Kräfte $\Phi(r)$ sehr schnell mit wachsendem r abnehmen sollten, so ist es statthaft, in dem letzten Integrale die obere Grenze ∞ zu nehmen, statt die Integration nur über das Volumen V auszu dehnen. Das Integral ist eine Funktion der Zeit, da r von t abhängt; der zeitliche Mittelwert desselben, auf den es uns ankommt, ist aber natürlich eine Konstante. Die Integration über dV' liefert einfach V , so daß folgt:

$$\frac{1}{2} \sum \sum \bar{r} \Phi(r) = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} V \int \bar{\Phi(r)} r^2 dV.$$

oder, wenn wir

$$x \Sigma \int_0^{\infty} \Phi(r) r^2 dr = a,$$

setzen:

$$\frac{1}{V} \Sigma \Sigma e^{-\Phi(r)} = \frac{a}{V} \rho.$$

Dann wird Gl. (180):

$$(181) \quad \left(p + \frac{a}{V} \right) V = \frac{1}{3} N \rho \bar{v}^2.$$

Diese Gleichung ist aber auch noch nicht vollständig. Denn bei den Zusammenstößen der als elastische Kugeln gedachten Moleküle treten ja auch noch abstoßende Kräfte auf, die zum Virial einen Beitrag liefern. Diese letztere Rechnung hat zuerst H. A. Lorentz¹⁾ durchgeführt, und weil sie für das folgende von Belang ist, wollen wir sie hier reproduzieren, obwohl die v. d. Waals'sche Gleichung ja an sich nur eine angenäherte ist. Dessen Teil des Virials nennt Lorentz das „repulsive“ Virial; wir bezeichnen es durch R .

Es mögen also im Moment des Zusammenstoßes zweier Moleküle, d. h. wenn die Distanz ihrer Mittelpunkte (in unserem alten Bezeichnungen) den Wert δ hat, das erste auf das zweite die Kraft \mathcal{R}_1 und das zweite auf das erste die Kraft $\mathcal{R}_2 = -\mathcal{R}_1$ ausüben. Das repulsive Virial für diese beiden Moleküle hat also den Wert:

$$= \frac{1}{2} \delta \mathcal{R},$$

und das gesamte repulsive Virial erhalten wir durch Summation über alle Molekülpaaire und schließlich durch Mittelung über eine hinreichend lange Zeit τ so:

$$(182) \quad R = -\frac{1}{\tau} \int \Sigma (\delta \mathcal{R}) dt = -\frac{1}{\tau} \int \Sigma \mathcal{R} dt.$$

Wir können nun die Reihenfolge der Summation und Integration vertauschen und finden also:

$$(183) \quad R = -\frac{h}{\tau} \Sigma \int \mathcal{R} dt.$$

Da die Kraft \mathcal{R} nur während des Stoßes vorhanden ist, können wir rechts unter τ einfach diese Stoßdauer verstehen; dann bedeutet der Ausdruck $\int \mathcal{R} dt$ die sogenannte „Stoßkraft“, die wir in Bd. I (Kap. II, pag. 118) durch $[R]$ bezeichnet hatten. Nun können wir für den Stoß eines der Moleküle als ruhend, das andere mit der relativen Ge-

¹⁾ H. A. Lorentz, Ges. Abhandl. 3, pag. 114.

schwindigkeit v , dagegen bewegt denken; anlegen wir v , in seine Komponenten parallel der im Moment des Stoßes gemeinsamen Tangentialebene ($v_{x,1}$) und senkrecht dazu ($v_{x,2}$), so wird durch den Stoß bekanntlich nur die letztere vermindert, nämlich auf Null gebracht. Nach den Gleichungen der Dynamik ist nun die Stoßkraft $[R]$ einfach gleich $v \cdot c_{x,2}$, d. h. der Änderung der Bewegungsgröße in der Zeit v . Also können wir für das reguläre Viel schreiben:

$$(114) \quad R = - \frac{\partial p}{\partial t} c_{x,2},$$

wo die Summe über alle Molekelpaare zu verstehen ist, die in der Zeit v zusammenstoßen.

Um diese Summe zu berechnen, müssen wir für alle möglichen Zusammenstöße in der Zeit v die Größen $c_{x,2}$ messen. Das können wir so machen wie in Nr. 88, daß wir zunächst nur die Zahl der Stöße der Klasse α bestimmen; diese ist in den oben Berechnungen nach Fig. 66 nach Gl. (94) pro Kubikcentimeter und pro Sekunde:

$$c_{\alpha} = v \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} e^{-P(v)+P'} p^2 c_{\alpha} \cos \theta \cdot dK \cdot du \cdot dv \cdot dw \cdot dw' \cdot dv',$$

oder, da $v = \frac{R}{\frac{\partial p}{\partial t}}$ ist, und wenn zugleich mit v multipliziert wird:

$$c_{\alpha} v = \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} e^{-P(v)+P'} p^2 c_{\alpha} \cos \theta \cdot dK \cdot du \cdot dv \cdot dw \cdot dw' \cdot dv'.$$

Multipliziert man diese Gleichung mit V , dem Gesamtvolumen, so entsteht links $c_{\alpha} v \cdot V = R_{\alpha} c_{\alpha}$, d. h. die Zahl der α -Stöße in der Zeit v und im Gesamtvolumen V , also:

$$(115) \quad R_{\alpha} v = \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} e^{-P(v)+P'} p^2 c_{\alpha} \cos \theta \cdot dK \cdot du \cdot dv \cdot dw \cdot dw' \cdot dv'.$$

Die hier vorkommende Größe $c_{\alpha} \cos \theta$ ist offenbar gerade unser $c_{x,2}$. Um die Summe der $c_{x,2}$ für alle Gruppen von Molekülen zu finden, haben wir (115) nur mit $c_{x,2} = c_{\alpha} \cos \theta$ zu multiplizieren:

$$(116) \quad \sum_{\alpha} c_{x,2} = \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} e^{-P(v)+P'} p^2 c_{x,2}^2 \cos^2 \theta \cdot dK \cdot du \cdot dv \cdot dw \cdot dw' \cdot dv',$$

wo der Index α am Summenzeichen bedeutet soll, daß es sich hier immer nur um α -Stöße handelt. Um daraus die gesamte Summe $\sum c_{x,2}$ zu bekommen, haben wir über dK , über $du \cdot dv \cdot dw$, über $dw' \cdot dv' \cdot dw'$ in derselben Weise und zwischen denselben Grenzen zu integrieren, wie in Nr. 88. Setzen wir zunächst $dK = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi$, so hebt die Integration über ϕ den Faktor 2π , die über θ den Faktor $\frac{1}{2}$, so daß wir für die Summe der $c_{x,2}$ für alle Zusammenstöße zwischen einem A - und einem B -Molekül in der Zeit v im ganzen Volumen V erhalten:

$$(117) \quad \sum_{\alpha} c_{x,2} = \frac{2\pi}{V} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} e^{-P(v)+P'} \cdot d \cdot du \cdot dv \cdot dw \cdot dw' \cdot dv'.$$

Bei Integration über du , dv , dw , du' , dv' , dw' führen wir dieselben Koordinaten ein wie in den Gleichungen (97) bzw. (102), so daß wir schließlich für die gesuchte Summe $\sum \epsilon_{\alpha\beta}$ schreiben können:

$$(138) \quad \sum \epsilon_{\alpha\beta} = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{W^2 P^2 \epsilon}{V^2 \Omega^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-P^2 P'^2} (1 + \frac{1}{2} C^2) d \sin \theta \sin \theta' \cdot dC d\alpha d\beta d\alpha' d\beta' d\gamma d\gamma'.$$

Die Integrationen über γ und γ' liefern $4\pi^2$, die über θ und θ' den Faktor 4, so daß wir einfacher schreiben können:

$$(139) \quad \sum \epsilon_{\alpha\beta} = \frac{16\pi^2 W^2 P^2 \epsilon}{V^2 \Omega^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-P^2 P'^2} C^2 dC \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{P'^2}{T}} d \sin \alpha.$$

Darin kann jede der beiden noch übrigen Integrationen nach dem Muster der in Kr. 88 und 89 vorgenommenen partiellen Integrationen ausgeführt werden; man erhält nach einfachen Rechnungen schließlich:

$$(139a) \quad \sum \epsilon_{\alpha\beta} = \frac{W^2 \pi^2 \epsilon}{P^2 T} = \frac{1}{3} \cdot \frac{W^2 2\pi^2 P^2 \epsilon}{P^2}.$$

Nach (136) folgt daraus für den Wert \bar{H} des mittleren Drucks:

$$(140) \quad \bar{H} = - \frac{1}{3} \cdot \frac{2\pi^2 W^2 P^2}{V}.$$

wenn wir \bar{v}^2 in Übereinstimmung mit dem Früheren gleich $3 \frac{R}{m} T$ setzen. Wollen wir also auf die Molekulareinheit beziehen, wie wir es in der Thermodynamik meistens getan haben, so ist $V = v$, d. h. gleich dem spezifischen Volumen, und $N\mu = 1$; also wird nach (143) b_1 so

$$\frac{2}{3} \pi \bar{v}^2 \frac{1}{\mu} = b_1,$$

während a_1 in

$$\frac{2\pi}{3} \cdot \frac{1}{\mu^2} \int_0^{\infty} \Phi(r) \cdot r^2 dr = a_1$$

übergeht, so daß wir erhalten:

$$(144) \quad \left(x + \frac{2}{3}\pi\right)(v - b_1) = \frac{R}{m} T,$$

d. h. unsere alte Form der v. d. Waalschen Gleichung.

So haben wir also durch Anwendung der kinetischen Anschauungen auch die Korrekturen berechnet, die an das Gasgesetz anzubringen sind und die wir bisher nur empirisch einführen konnten.

Wir haben diese Rechnung besonders noch deshalb so ausführlich wiedergegeben, um die physikalische Bedeutung der Größe b_1 als die des vierten Korrekturenansatzes festzustellen. Diese erlaubt uns nämlich jetzt, einige für die Molekularetheorie wichtige Zahlenwerte festzustellen.

Beziehen wir b_1 auf die Menge eines Mols, d. h. setzen wir $N = N_0$, der Avogadro'schen Zahl, so ist nach (143):

$$(145) \quad b_1 = \frac{2}{3} \pi N_0 \bar{v}^2,$$

und diese Gleichung wollen wir mit der Clausius-Maxwell'schen (108) für die mittlere freie Weglänge kombinieren, in der wir ebenfalls $N = N_0$ einsetzen, wo V das Molekulenvolumen ist:

$$(146) \quad \bar{\lambda} = \frac{V}{\frac{2}{3} \pi N_0 \bar{v}^2}.$$

Das Produkt beider Gleichungen liefert:

$$b_1 \bar{\lambda} = \frac{1}{3} V \cdot V,$$

wir erhalten also für den Molekulardurchmesser δ :

$$(147) \quad \delta = \frac{3b_1 \bar{\lambda}}{V^2}.$$

Man hat nach dieser und ähnlichen Methoden etwa folgende Werte gefunden:

Gas	$\delta \cdot 10^8$ cm
H_2	0,8—0,9
N_2	1,1—0,9
O_2	1,2—0,7
CO_2	0,8—0,9
Cl_2	1,2—0,7

Obwohl diese Zahlen sehr erheblich schwanken, so ist doch als sicher zu betrachten, daß die Größenordnung von 10^{-10} cm richtig getroffen ist. Denn alle Methoden stimmen darin überein,

daß man den Wert von λ in einer oder (148) bis 10 mal von

druckt worden sind. In dieser Nummer wollen wir zunächst den ersten Extremfall behandeln.

Die Kapillare habe den Radius ρ_1 ; der variable Abstand von der Achse werde entsprechend mit ϱ bezeichnet; die Länge der Kapillare sei l , an dem einen Ende derselben wirke der Druck p_1 , am anderen habe er den Wert p_2 . Diese Druckdifferenz erzeugt eine Strömung des Gases durch die Kapillare, die unter dem Einfluß der im Gas und an der Wandung vorhandenen Reibungskräfte stationär wird. In diesem Zustande müssen sich also die Druckkräfte und die Reibungskräfte das Gleichgewicht halten.

In Fig. 58 betrachten wir einen im Innern der Kapillare liegenden Hohlzylinder mit dem inneren Radius ϱ und dem äußeren $(\varrho + d\varrho)$. Die

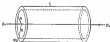


Fig. 58.

Grundfläche dieses Hohlzylinders ist offenbar $2\varrho \pi d\varrho$, also ist die Größe der Druckkraft K auf das in ihm enthaltenen Gas:

$$(58) \quad K = (p_1 - p_2) 2\varrho \pi d\varrho.$$

Auf diese Gasmasse wirken nun Reibungskräfte von den Gaspartien, die einerseits im Innern des Hohlzylinders, andererseits im Äußeren strömen; die inneren Gasmassen strömen rascher, die äußeren langsamer. Die im Auge gefaßte Gasmasse im Hohlzylinder wird also durch die Reibungskräfte auf der Innenseite (an der Stelle ϱ bezeichnet, durch die an der Außenseite (an der Stelle $\varrho + d\varrho$) wirkenden dagegen verzögert. Nennen wir die erstere R_1 , die letztere R_2 , so sind sie nach den allgemeinen Gleichungen der Reibung (vgl. Bd. I, pag. 317) von folgender Form:

$$(59) \quad \begin{cases} R_1 = -\eta P_1 \left(\frac{dv}{d\varrho} \right)_{\varrho}, \\ R_2 = +\eta P_2 + d\varrho \left(\frac{dv}{d\varrho} \right)_{\varrho + d\varrho}, \end{cases}$$

wenn v die (mittlere) Geschwindigkeit der im Hohlzylinder strömenden Gasmasse parallel der Bohrachse, P_1 die innere, $P_2 + d\varrho$ die äußere Mantelfläche unseres Hohlzylinders bedeutet; die Vorzeichen sind entsprechend der Tatsache gewählt, daß R_1 beschleunigend, R_2 verzögernd wirkt, d. h. so, daß $R_1 > 0$, $R_2 < 0$ ist, da $\frac{dv}{d\varrho}$ selbst negativ ist. Indem man

und beachtet, daß $P = 2\pi r l$, $P_{g+d_g} = 2\pi (g + d_g) l$ ist, erhält man aus (151) und (152) die Gleichgewichtsbedingung:

$$(p_1 - p_2) 2\pi r d_g - \eta 2\pi r l \frac{dw}{dz} + \eta 2\pi (g + d_g) l \left(\frac{dw}{dz} + \frac{d^2 w}{dz^2} d_g \right) = 0.$$

Im letzten Gliede ist dabei $\left\{ \frac{dw}{dz} \right\}_{z=g}^{z=g+d_g}$ nach Taylor in der üblichen Weise bis zum ersten Gliede entwickelt. Man erhält dann durch elementare Anrechnung die folgende Differentialgleichung für die Strömungsgeschwindigkeit w :

$$(153) \quad -\frac{P_1 - P_2}{\eta l} = \frac{d^2 w}{dz^2} + \frac{1}{g} \frac{dw}{dz}.$$

Die linke Seite ist für eine bestimmt gewählte Versuchsanordnung eine Konstante; zwecks Integration kann die Gleichung geschrieben werden:

$$(154) \quad \frac{d}{dz} \left(g \frac{dw}{dz} \right) = -\frac{P_1 - P_2}{\eta l} g.$$

In dieser Form ist sie sofort durch Quadraturen integrierbar und liefert dann w als Funktion von g :

$$(155) \quad w = -\frac{P_1 - P_2}{2\eta l} g^2 + A \log g + B,$$

wo A und B willkürliche Integrationskonstanten sind. Da für $g = 0$, d. h. in der Rohrmitte, w jedenfalls endlich sein muß, muß $A = 0$ sein; die Konstante B hängt von der Bedingung ab, die an der Rohrwandung, d. h. für $g = g_1$, vorgeschrieben ist. Welche Geschwindigkeit sich an der Wand ausgebildet, hängt von der Art der Zusammenstoße der Flammchais mit der Wand ab, und man muß versuchen, dies kinetisch zu verstehen. Dies wollen wir in den nächsten Nummern tun, hier dagegen wollen wir uns auf die experimentelle Tatsache stützen, daß für Gasdrücke bis zu etwa 10 mm Hg herab das Gas an der Wand haftet, wie man es für die tropfartigen Flüssigkeiten gewohnt ist (siehe Bd. I, pag. 325); für geringere Drücke findet ein „Gleiten“ an der Wand statt, das wir erst in der nächsten Nummer genauer diskutieren wollen.

Setzen wir also hier $w_{g_1} = 0$ voraus, so erhält man aus (155):

$$0 = -\frac{P_1 - P_2}{2\eta l} g_1^2 + B,$$

also:

$$(156) \quad w = -\frac{P_1 - P_2}{2\eta l} (g^2 - g_1^2),$$

was sich in der Tat in vollkommener Übereinstimmung mit Gleichung (32) auf pag. 315 des ersten Bandes befindet. Für das Durchflußvolumen \dot{V} pro Sekunde erhält man aus (156) durch Integration über den Querschnitt der Kapillare:

$$(157) \quad \dot{V} = -\frac{\pi (P_1 - P_2) l}{8\eta l},$$

eine Gleichung, die natürlich auch mit der entsprechenden Gleichung (87) auf pag. 326 des ersten Bandes übereinstimmt. Multipliziert man beide Seiten mit der Dichte ρ (d. h. des mittleren Dichte ρ , die dem mittleren Druck $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$ entspricht), so findet man, wenn $\rho' = M'$ gesetzt wird:

$$M' = \frac{\pi R_1 - \pi R_2}{4g} \rho,$$

oder, wenn man schließlich $\frac{M'}{p_1 - p_2}$, d. h. die entsprechende Menge pro Sekunde und Einheit des Druckunterschiedes, durch M bezeichnet:

$$(187) \quad M = \frac{\pi R_1}{4g} \rho.$$

Setzt man endlich noch der Zustandsgleichung idealer Gase (u. B. Gleichung (87) Kap. VIII, pag. 382)

$$\rho = \frac{m}{RT} p,$$

wo m das Molekulargewicht, R die absolute Gaskonstante, T die absolute Temperatur des Gases ist, so erhält man schließlich die folgende Gleichung:

$$(188) \quad M = \frac{\pi R_1}{4g} \cdot \frac{m}{RT} \cdot p,$$

d. h. man erhält bei konstanter Temperatur T strenge Proportionalität zwischen M und p , wenn das Poiseuillesche Gesetz gilt, d. h. wenn kein Gleiten am Ende des Rohres stattfindet.

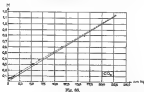


Fig. 188.

Wie schon erwähnt, ist dies nach Anweisung der Erfahrung für nicht zu hohe und nicht zu kleine Drücke der Fall; für hohe Drücke versagt die Gleichung, weil dann die Gase nicht mehr als ideal betrachtet werden können. Nachdem schon Warburg 1878 die Gültigkeit von (188) für Gase geprüft hatte, hat 1909 Kundsen noch einmal genaue Beobach-

Fig.	Symbol	in	Symbol	Fig.	Symbol	Fig.	Symbol	Fig.	Symbol
1		2		3		4		5	

In der zweiten Gleichung (155) ist $w_n = w_0$ die relative Geschwindigkeit zwischen Gas und Wandung; das Molekularchen steht daher, daß w_0 positiv ist, im Gegensatz zu $\frac{dw}{dt}$, das in der analogen ersten Gleichung (153) auftritt; der Proportionalitätskoeffizient η_n heißt der „Koeffizient der äußeren Reibung“. In (155) ist noch

$$F_n = 2 p_n \pi l \quad \text{und} \quad F_n - F_0 = 2 \pi (p_n - p_0) l$$

zu setzen; entwickelt man ferner $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{n=0}$ nach Taylor, so erhält man die Gleichgewichtsbedingung:

$$2 \pi p_0 d p (p_0 - p_0) - \eta (2 \pi (p_n - p_0) l) \left\{ \left(\frac{dw}{dt}\right)_{n=0} - \left(\frac{d^2 w}{dt^2}\right)_{n=0} d p \right\} - \eta_n 2 \pi p_n l w_n = 0.$$

Die Glieder, die mit $d p$ und $d p^2$ behaftet sind, sind unendlich klein gegen die beiden Glieder

$$\eta (p_0) \left(\frac{dw}{dt}\right)_{n=0} + \eta_n p_n l w_n,$$

die sich also für sich allein ausgleichen müssen. Also folgt für die Geschwindigkeit $w_n = w_0$ am Rande des Rohres:

$$(161) \quad w_0 = w_n = - \frac{d}{dt} \left(\frac{dw}{dt} \right)_{n=0}.$$

Diese Gleichung ist nun mit (154), wenn d gleich Null zu setzen ist, zu kombinieren, um B zu bestimmen. Man erhält in letztere Beziehung:

$$(162) \quad w = - \frac{p_0 - p_n}{\eta_0 l} \left[r^2 - r_0^2 - \frac{2 \pi p_0 l}{\eta_0} \right].$$

Die Größe

$$(163) \quad \frac{\eta}{\eta_0} = \zeta$$

heißt der „Gleitungskoeffizient“; damit wird dann (162):

$$(164) \quad w = - \frac{p_0 - p_n}{\eta_0 l} \left[r^2 - r_0^2 - 2 \zeta p_0 l \right].$$

Setzt man nun durch Integration über den Rohranschnitt zu, dass

oder, wieder unter Benutzung der Zustandsgleichung für die ideale Gase:

$$(187) \quad \mathcal{N} = \frac{n^2 R T}{4q} \cdot \frac{n^2 R T}{2P} \left(1 + \frac{R}{n} \right).$$

Diese Gleichung unterscheidet sich nur durch den Klammerausdruck von der bisher benutzten Gleichung (185).

Die bisherigen Betrachtungen haben nur insoweit etwas mit der kinetischen Theorie zu tun, als wir für den Reibungskoeffizienten η seinen Wert nach Gleichung (187) einsetzen können. Im übrigen war die Ableitung wesentlich hydrodynamisch, d. h. phänomenologisch. Es kommt nun darauf an, die phänomenologisch eingeführte Größe $\eta = \frac{\tau}{\eta}$ kinetisch zu verstehen, also etwa mit der Dichte, dem Druck, der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle, der freien Weglänge usw. in Verbindung zu bringen.

Zu diesem Zwecke muß man genauer auf den Vorgang eingehen, der sich abspielt, wenn ein Molekül des streumenden Gases auf die Wand trifft: Es muß doch ein Prozeß vor sich gehen, der jedem mit der Wand zusammenstoßenden Molekül Bewegungsgröße oder Impuls erteilt.

Wäre die Wand absolut glatt, so würde regelmäßige Reflexion der Moleküle an derselben stattfinden, d. h. die Bewegungsgröße parallel der Rohrwand eines reflektierten Moleküls würde genau so groß sein wie die eines ankommenden. So kann der Vorgang sich also nicht abspielen. Und das ist auch durchaus plausibel: Denn mit molekularen Kollisionen gemessen ist natürlich jede Wand ein äußerst rauhes und unregelmäßiges Gebilde. Nennt man die Masse eines Gasmoleküls μ , seine (mittlere) Stoßgeschwindigkeit parallel der Wand w , so ist sein Impuls parallel der Wand μw . Damit das Fortwirlische Gesteht gilt, mußte das Molekül nach dem Zusammenstoß mit der Wand den Impuls $-\mu w$ parallel der Wand haben; denn da im stationären Zustande eine ebenso große Anzahl von Molekülen auf die Wand trifft, wie Stöße verläßt, muß der Gesamtimpuls parallel der Wand der ankommenden und zurückkommenden Moleküle gleich Null sein, damit an der Wand die Geschwindigkeit Null verbleiben können kann, damit also keine Gleitung an derselben stattfindet. Die Impulsänderung im Falle der Gabeligkeit des Fortwirlischen Gesteht ist also für jedes anprallende Molekül $2\mu w$. Im Falle einer absolut glatten Wand wäre die Impulsänderung gleich Null. Zwischen diesen beiden Extremen liegt die Wirklichkeit, so daß man die Impulsänderung im allgemeinen gleich $\gamma\mu w$ setzen kann, wo $0 \leq \gamma \leq 2$ sein muß; wie groß γ ist, hängt von den jeweiligen Umständen, der Natur der Wand und des Gases ab.⁷⁾ Man hat jetzt nur noch

⁷⁾ Die obige Darstellung schließt sich an die kinetische Theorie von G. E. Meyer, *Kinetische Theorie der Gase*, 2. Aufl., pag. 108 ff. an; die Auffassung der Theorie weichen von dieser von Meyer ab, da die prinzipielle Fälschung der Meyer'schen Darstellung korrigiert wurde.

die Zahl der Moleküle zu bestimmen, die die Flächeneinheit der Wand treffen. Dann liefert ihre gesamte Impulsänderung parallel der Wandung die Störungskraft, die das Gas auf die Flächeneinheit der Wand ausübt; derselbe Wert, negativ genommen, liefert also die presión mit P_0/P bezeichnete Kraft der äußeren Störung, die die Flächeneinheit der Wand auf das Gas ausübt.

Betrachten wir also zunächst die Moleküle von der Geschwindigkeit c_1 , deren Geschwindigkeitsrichtungen mit der Wandnormale Winkel zwischen ϑ und $(\vartheta + d\vartheta)$ bilden; solche Moleküle hatten wir in Nr. 80 als $(1/\vartheta)$ -Moleküle bezeichnet, und in Gleichung (K) auf pag. 364 war auch die Anzahl derselben berechnet, die pro Sekunde mit der Flächeneinheit der Wand vom Stoß kommt; nennen wir v_1 die Anzahl der $(1/\vartheta)$ -Moleküle im Kubikzentimeter, so sind es

$$(186) \quad \frac{1}{2} v_1 c_1 \sin \vartheta \text{ aus } \vartheta \text{ und } \vartheta + d\vartheta \quad \text{Moleküle.}$$

Lassen wir von ϑ alle möglichen Richtungen annehmen, d. h. zwischen 0 und $\pi/2$ variieren, so finden wir die Zahl aller Moleküle mit der Geschwindigkeit c_1 (die wir in Nr. 80 als 1-Moleküle bezeichnet hatten), die pro Sekunde die Flächeneinheit der Wand erreichen, durch eine Integration über ϑ zwischen diesen Grenzen; das liefert

$$(187) \quad \frac{1}{4} v_1 c_1 \quad \text{Moleküle.}$$

Da jedes von ihnen den Impulsvektor $\gamma \mu w$ mitteilt, so ist die Kraft, die von diesen 1-Molekülen auf die Flächeneinheit der Wand ausgeht, wird:

$$\frac{\gamma}{4} \mu w v_1 c_1;$$

also die von Molekülen aller Geschwindigkeiten ausgeübte Kraft:

$$\frac{\gamma}{4} \mu w = \sum v_1 c_1,$$

wobei die Summe über alle Geschwindigkeiten zu verstehen ist. Daher ist F_n , wenn v die Gesamtzahl der Moleküle im Kubikzentimeter, \bar{c} ihre mittlere Geschwindigkeit bedeutet:

$$F_n = - \frac{\gamma}{4} \mu w = \frac{1}{2} F_p;$$

mit F_p ist, wie in Gleichung (162), die Gesamtfläche der Wand bezeichnet.

Nun müssen wir noch w , d. h. die Geschwindigkeitskomponente des einströmenden Gases parallel der Wand in Zusammenhang bringen mit w_n , d. h. der resultierenden Strömungsgeschwindigkeit des Gases an der Wand. Diese letztere ist das arithmetische Mittel der Strömungsgeschwindigkeit der auf die Wand auftreffenden und der die Wand verlassenden Moleküle; die Geschwindigkeit der letzteren ist nun $w' = w(3 - \gamma)$, wie aus der Bedeutung des Koeffizienten γ hervorgeht. Mithin ist:

$$w_n = \frac{w + w'}{2} = \frac{w(3 - \gamma)}{2}.$$

oder:

$$v = \frac{2}{2-\gamma} v_0.$$

Damit wird unsere Gleichung für R_{ex} :

$$(170) \quad \frac{R_{\text{ex}}}{R_0} = -\frac{\gamma}{2} \mu + 2 \cdot \frac{2}{2-\gamma} \mu_0,$$

und der Vergleich von (169) und (170) liefert für den Koeffizienten der äußeren Reibung:

$$(171) \quad \eta_0 = \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{\mu+2}{2-\gamma} = \frac{1}{2} \cdot \gamma \frac{\mu}{2-\gamma} + 2,$$

da μ gleich der Dichte ρ des Gases ist.

Für den Gleitkoeffizienten ζ findet man also nach (168):

$$(172) \quad \zeta = \frac{2(2-\gamma)}{\gamma+1} \eta.$$

Diese Gleichung wollen wir noch ein wenig umformen, um später einen Vergleich mit einer ganz strengen Theorie durchführen zu können. Zunächst kann man in der Zustandsgleichung der idealen Gase

$$p = \frac{1}{2} \rho c^2,$$

die Größe c^2 unter Berücksichtigung von (46) und (66) ersetzen durch $\frac{2\mu}{\gamma} (T)^2$, d. h. man kann der Zustandsgleichung die Form geben:

$$p = \frac{1}{2} \rho T^2,$$

woraus für γ die Darstellung folgt:

$$(173) \quad \gamma = \sqrt[3]{\frac{1}{\rho}} \sqrt[3]{\frac{p}{T}}.$$

Da wir in (172) einsetzen können. Ferner kann man für $\sqrt[3]{\frac{p}{T}}$ den Wert $\sqrt{\frac{2\mu}{m}}$ einsetzen, wo m das Molekulargewicht des Gases ist, und ebenso ersetzen wir $\frac{1}{\rho}$ durch den Wert $\frac{1}{\rho} = \frac{R\mu}{m}$. Nach Durchführung dieser elementaren Operationen findet man die folgende Gleichung für ζ :

$$(174) \quad \zeta = \sqrt[3]{\frac{2}{\gamma}} \cdot \frac{2-\gamma}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{2\mu}{m}} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \eta.$$

Um die Größe des Gleitkoeffizienten zu bestimmen und ihn in Zusammenhang mit der freien Weglänge zu bringen, müssen wir in (172) η durch seinen Wert gemäß (171) einsetzen. Das ergibt die einfache — natürlich mit (174) identische — Formel:

$$(175) \quad \zeta = \frac{2}{\gamma} \cdot \frac{2-\gamma}{\gamma} \cdot \zeta.$$

Man erkennt sofort daraus, daß der Gleitkoeffizient eine im allgemeinen sehr kleine Größe von der Ordnung der freien Weglänge λ

ist; beträchtlich und wahrscheinlich kann die Gleichung daher nur dann werden, wenn \bar{L} von derselben Größenordnung wird wie der Reibkoeffizient (denn in Gleichung (187) tritt das Verhältnis $\frac{\bar{L}}{\eta}$ auf), d. h. bei geringen Drucken, da \bar{L} , wie wir schon früher sagten, dem Drucke p umgekehrt proportional ist. Gleichung (153) enthält also — wie (173) — die Behauptung, daß nach der kinetischen Theorie der Gleitungskoeffizient ζ dem Drucke umgekehrt proportional sei. Dies letztere haben aber in der Tat schon 1878 Kundt und Warburg aus ihren Messungen gefolgt.

Setzt man den Wert (173) des Gleitungskoeffizienten ζ in (187) ein, so findet man:

$$(194) \quad \mathcal{M} = \frac{\pi \eta}{15} \frac{m}{RT} \left(1 + \frac{8}{5} \frac{3-p}{p} \frac{\bar{L}}{n} \right).$$

Darin wollen wir, um die Abhängigkeit des Klammernausdruckes vom Druck p zum Ausdruck zu bringen, rein formal

$$\frac{8}{5} \frac{3-p}{p} \frac{\bar{L}}{n} = \frac{\alpha}{p}$$

setzen und gewinnen so die Darstellung:

$$(194a) \quad \mathcal{M} = \frac{\pi \eta}{15} \frac{m}{RT} + \frac{\pi \eta}{15} \frac{\alpha n}{RT} p.$$

Geht man also zu geringen Drucken über, so muß sich schließlich das Glied αp schon 1 bemerkbar machen, und dann muß die Gerade, die \mathcal{M} als Funktion von p darstellt, von der in Fig. 88 ausgesprochenen Geraden durch den Anfangspunkt merklich abweichen, und zwar in dem Sinne, daß die Werte \mathcal{M} oberhalb dieser Geraden liegen, also zu groß ausfallen. Damit ist die schon in der vorhergehenden Nummer hervorgehobene Abweichung der Beobachtungspunkte von der Polardrehenden Geraden erfüllt. Die Beobachtung ist gleichbedeutend mit einer schließlichen Verminderung des Reibungskoeffizienten η bei abnehmendem Druck und genau das, was Kundt und Warburg 1878 konstatierten. —

Der Mangel dieser Theorie der Gleitung ist vom kinetischen Standpunkte vor allem¹⁾ der, daß der in (174) bzw. (175) auftretende Zähkoeffizient γ rein physikonomologisch eingeführt worden ist und keine kinetische Deutung erfahren hat. Ein schließlicher Vergleich der Formel (174) mit der Erfahrung ist daher gar nicht möglich, da die Größe von γ eben nicht von der Theorie geliefert worden ist. Wollte man diese Größe γ kinetisch bestimmen, so müßte man, wie schon mehrfach erwähnt, ganz bestimmte Voraussetzungen über die Natur der Wandung und damit der Zusammenstöße zwischen Gas- und Wandmolekülen machen. Die einzige Theorie, die dies in exakter Weise durchgeführt

¹⁾ Außerdem gelten auch die meisten anderen Rechnungen, die schon in Nr. 86 hervorgehoben wurden.

het, stützt von Bauleff her, der die Wand als ein reguläres Baumgitter voraussetzt, dessen Gitterpunkte ihrer Temperatur entsprechend hin und her schwingen. Baule gelangt auf diese Weise zu einer exakten Formel für ζ , die bemerkenswerterweise mit (174) bzw. (175) vollkommen identisch ist, nur daß der Faktor $\frac{1-\alpha}{\gamma}$ bei Baule eine ganz bestimmte kinetische Deutung erhält und einen ganz bestimmten numerischen Wert hat. Hier muß es genügen, auf diese exakte Theorie hinzuweisen; und kann es hier nur auf die Deutung des Grundgedankens an, und es ist gewiß beruhigend, daß die hier entwickelte elementare Theorie so gut mit der strengen Theorie übereinstimmt. Man sieht jedenfalls, daß die kinetische Auffassung auch die Beschreibung der Gleitung richtig zu deuten und zu erklären vermag.

Bereits in Nr. 90 haben wir darauf hingewiesen, daß auch bei der Wärmeleitung eine der Gleitung ganz analoge Erscheinung auftritt, wenn die mittlere freie Weglänge λ vergleichbar mit den linearen Dimensionen des Gefäßes wird: Der Gleitung, d. h. der Unstetigkeit der Geschwindigkeit an der Wand, entspricht bei der Wärmeleitung eine Unstetigkeit der Temperatur derselben, ein „Temperatur sprung“. Ohne hier näher darauf einzugehen, sei noch bemerkt, daß Baule in der genannten Arbeit auch bei diesem Vorgang die exakte Theorie entwickelt hat. Die dort gebrauchten Beziehungen zwischen dem hier eingeführten Koeffizienten γ der Geschwindigkeitssprünge und dem analog in der Theorie der Wärmeleitung auftretenden Koeffizienten des Temperatursprungs haben sich experimentell durchaus bestätigt.

94. Gleitung von Gasen durch Kapillaren: Knudsen-Molekulardiffusion.

Geht man zum extremsten Falle über, so wird die freie Weglänge schließlich sogar groß gegen die linearen Dimensionen des Gefäßes. Die Folge davon ist die, daß die Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander an Bedeutung vollkommen zurücktreten hinter den Zusammenstoß der Moleküle mit den Wandmolekülen. Wenn die Zahl Z der

Basile in quantitativ befriedigender Weise gelöst hat. Der erste, der dies in einfacher Weise durchgeführt hat, ist Maxwell gewesen. Man kann eine Wand „absolut rauh“ nennen, wenn ein aufprallendes Gasmolekül in dem Gebiet der Wandstöße, zwischen denen es natürlich hin und her geworfen wird, seine ursprüngliche Geschwindigkeit vollkommen verliert: Maxwell nennt ein solches Gasmolekül dann von der Wand „absorbiert“. Es wird dann von der Wand (aufolge ihrer Temperaturbewegung) schließlich wieder abgeschleudert mit einer Geschwindigkeit, die der Wandtemperatur entspricht, aber in unbekannter Richtung; diesen Vorgang nennt Maxwell passend die „Wiederverdampfung“ eines „absorbierten“ Moleküls. Die Geschwindigkeit eines solchen wieder verfliegenden Moleküls hat demnach mit gleicher Wahrscheinlichkeit jede Richtung, ganz gleichgültig, welche Geschwindigkeitsrichtung ihm vor dem Zusammenstoß mit der Wand zukam. Unter diesen Umständen ist für die die Wand wieder verlassenden Gasmoleküle relativ zur Wand im Mittel die Geschwindigkeitskomponente parallel der Wand Null²⁾, d. h. in unserer früheren Bezeichnungsweise ist der Koeffizient $\gamma = 1$. Wir wollen im folgenden mit Rücksicht der Einfachheit lieber annehmen, daß die betrachteten Wände „absolut rauh“ seien, was natürlich eine Idealisierung der wirklichen Vorgänge ist.³⁾

Bevor wir nun auf unser eigentliches Problem, nämlich auf das Strömen eines verdünnten Gases durch Kapillaren eingehen, wollen wir zunächst an einem ganz einfachen Beispiel zeigen, wie sich die Verteilung jetzt total gegen die in No. 16 behandelten verändert haben. Wir bringen wieder an die Anschauung der Fig. 88 an: Eine ruhende Platte, die mit der y -Ebene zusammenfällt, sowie eine parallel dazu im Abstand l mit der Geschwindigkeit U bewegte Platte; der Zwischenraum sei mit hochverdünntem Gas angefüllt. Wir können auch ohne allgütiger Annahme, daß die erste Platte die Geschwindigkeit U_1 habe, so daß die relative Geschwindigkeit der zweiten Platte gegen die erste ($U_2 - U_1$) ist; beide Platten werden als absolut rauh vorausgesetzt.

Im stationären Zustande gehen dann von der Flächeneinheit der ersten Platte pro Sekunde nach (185) $\frac{1}{4} n_1 \bar{c}_1$ Moleküle aus, d. h. solche, die die Geschwindigkeit c_1 in irgendeiner Richtung besitzen, also $\sum \frac{1}{4} n_1$ Moleküle aller vorhandenen Geschwindigkeiten. Dabei kann man offenbar $\frac{1}{4} \bar{c}_1$ setzen, wenn \bar{c}_1 die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle ist; nach dem vorher Gesagten ist die mittlere relative Geschwindigkeitskomponente parallel der Wand für diese Moleküle gleich Null, dagegen

²⁾ Dassel besagt die Konstruktion der Molekularströmung von Gase (Ann. d. Phys., 41, pag. 531ff., 1893).

³⁾ Im allgemeinen wird nur ein Teil der Moleküle so beschleunigt werden, als ob die Wand absolut rauh wäre, ein anderer Teil wird z. B. regelmäßig reflektiert werden usw.

besitzen die relativ zur zweiten Platte eine Geschwindigkeitskomponente $-(C_1 - C_2)$. Da keine Zusammenstöße der Moleküle untereinander stattfinden, streichen diese starrhellen Moleküle die zweite Platte, werden dort „abprallend“, d. h. nehmen relativ zu dieser Platte die mittlere Geschwindigkeit Null parallel der Wand an, jedes Molekül gewinnt mit anderen Worten relativ zur ersten Platte die Geschwindigkeitskomponente $(C_1 - C_2)$; insgesamt erhöhen also starrhellen Moleküle pro Sekunde die Impulsvermehrung:

$$(177) \quad \frac{1}{4} \rho (C_1 - C_2) = \frac{1}{4} \rho (C_1 - C_2).$$

Derselben, schwindenden Impulsverlust erhöht die Wand; d. h. auf sie wirkt eine Reibungskraft pro Flächeneinheit, deren absoluter Betrag

$$(178) \quad \left| \frac{R}{F} \right| = \frac{\rho}{4} (C_1 - C_2)$$

ist. Darin können wir setzen, indem wir die ideale Gasgleichung und die Gleichung (176) für ρ benutzen:

$$\rho = \frac{2\pi}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{p}{T}}; \quad \eta = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{p}{T}}.$$

Dann folgt für den Abschlusssatz der Reibungskraft pro Flächeneinheit:

$$(179) \quad \left| \frac{R}{F} \right| = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{p}{T}} (C_1 - C_2).$$

Man erkennt den fundamentalen Unterschied gegen die frühere Formel der Nr. 80: Früher war die Reibungskraft proportional dem Geschwindigkeitsgefälle (dem Quotienten des Geschwindigkeits), hier dagegen der Differenz der Geschwindigkeiten, da der Abstand D der beiden Platten in die Formel (178) gar nicht eingeht. Ferner ist nach (179) die Reibungskraft dem Druck p proportional, während sie sich früher als vom Druck p unabhängig erwies. Auch die Temperaturabhängigkeit ist nach (179) vollkommen andere wie früher.

Ganz analoge Formeln ergeben sich auch für die Wärmeleitung durch hochverdünnte Gase, wozu wir hier nur hinweisen wollen.

Nachdem wir im vorhergehenden Beispiel gesehen haben, weshalb der kolossale Unterschied zwischen dem Verhalten der Gase bei normalem Druck und bei hohem Vakuum besteht, nämlich auf dem Fortfall der Molekülzusammenstöße im letzteren Falle, können wir jetzt das Problem der Strömung eines hochverdünnten Gases durch ein Kapillarrohr nach erledigen. Man hat nur zu bedenken, daß in unserer allgemeinen Formel (178) das erste (Poissonisches) Glied nicht nur vollkommen gegen das zweite zurücktritt, sondern sogar vollkommen weggelassen werden muß. Denn die Gültigkeit dieses Poissonischen Gliedes war ja an das Vorhandensein der Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen gebunden, da wir bei der Ableitung mit der darauf beruhenden Reibungskoeffizienten η operiert haben. Der Ableitung dieses Gliedes ist daher der Boden jetzt

entzogen. Indem wir also das Polarkosinus-Glied streichen und nach dem Vorhergehenden $\gamma = 1$ setzen, erhalten wir aus (176) für die sogenannte „Molekularstromung“, die von Knudsen zuerst beobachtet wurde:

$$M = \frac{\pi p_1^2}{16\eta} \cdot \frac{\pi p}{2P} \cdot \bar{c},$$

oder, wenn $\eta = \frac{1}{2} \pi \bar{c} \bar{L}$ gesetzt wird²⁾:

$$(180) \quad M = \frac{\pi p_1^2}{16\bar{L}} \cdot \frac{\pi p}{2P} = \sqrt{\frac{p}{p_1}} \cdot \frac{\pi p_1^2}{16} \cdot \sqrt{\frac{p}{p_1}}.$$

Die Größe $\sqrt{\frac{p}{p_1}}$ ist unabhängig vom Druck; nennt man im Anschluß an Knudsen σ_1 die Dichte, die dem Werte $p = 1$ entspricht, so ist $\sqrt{\frac{p}{p_1}} = \sqrt{\sigma_1}$, und (180) geht über in:

$$(181) \quad M = \frac{K_1^2 \bar{c}_1}{\left(\frac{L}{\sigma_1^2}\right) \sqrt{\frac{p}{p_1}}},$$

oder, wenn die Größe

$$(182) \quad W = \sqrt{\frac{K}{\sigma}} \cdot \frac{L}{\sigma_1^2}$$

mit Knudsen als „Widerstand des Kapillars“ bezeichnet wird:

$$(183) \quad M = \frac{K_1^2 \bar{c}_1}{W^2 \sqrt{\frac{p}{p_1}}}.$$

Die Größe W hängt nach (182) nur von den Dimensionen des Rohres ab, und aus (183) ergibt sich die Folgerung, daß die Größe M , die pro Sekunde und pro Einheit der Druckdifferenz durchströmende Menge Gas, unabhängig vom Druck ist, während die Polarkosinus-Störung dem Druck p in Streng proportional ist. Stimmt daher der Druck so tief, daß an Stelle der Polarkosinus-Störung die hier behandelte Molekularstromung nach (183) tritt, so fließt durch eine Kapillare unter gleichen Umständen viel mehr Gas hindurch, als es nach Polaville der Fall wäre; in einem bestimmten Falle hat Knudsen gezeigt, daß die 5000-fache Menge Gas durch ein gegebenes Rohr hindurchströmt.

Knudsen hat zuerst (1899) eine der Gleichung (183) analoge, aber mit ihr nicht ganz identische Formel aufgestellt und ihre Hauptfolgerung, nämlich Unabhängigkeit der Durchflußmenge vom Druck, vollkommen bestätigt; seine Messungen an CO_2 bei tiefen Drucken sind in Fig. 67 wiedergegeben; um die Beobachtungen überhaupt graphisch darstellen zu können, ist der Abszissenmaßstab logarithmisch aufgetragen. Man erkennt in der

²⁾ Die Herleitung dieser Gleichung ist natürlich streng genommen aus denselben Gründen unzulässig; durch eine etwas andere Föhrung der Rechnung läßt sich das Fehlen beseitigen.

Ist die völlige Druckunabhängigkeit der Größe M . Dieser Regelmäßigkeit ist später 1912 von Gouda bestätigt worden; seine Messungen an N_2 und H_2 sind gleichfalls in der Fig. 47 eingetragen.

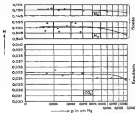


Fig. 47.

Ähnliche, aber ebenfalls nicht ganz mit Knudsen identische Formeln sind von Smoluchowski und Jäger aufgestellt worden. Keine der bisher gegebenen Ableitungen ist aber als streng oder befriedigend zu betrachten, wenn auch die wesentlichen Züge der von Knudsen beobachteten Erscheinungen richtig wiedergegeben werden. Damit können wir uns hier begnügen und schließen unsern kurzen Überblick über die Hauptergebnisse der kinetischen Theorie der Gase damit ab. Im folgenden Kapitel werden wir uns von allen Dingen mit einer mechanischen Deutung des Entropiebegriffes und des zweiten Hauptsatzes befassen.

Fünftes Kapitel.

Entropie und Wahrscheinlichkeit.

56. Still starrer Körper.

Wir haben bereits mehrmals von den Gesetzen des elastischen Stoßes Gebrauch gemacht, ohne indessen die expliziten Formeln zu benutzen; was wir bisher verwendet haben, waren die Erhaltungssätze für Impuls und Energie, aus denen sich die expliziten Stoßgesetze natürlich sofort ergeben. Bei den folgenden Auseinandersetzungen werden wir auch diese letzteren brauchen, hauptsächlich diejenigen, welche die Komponenten der Geschwindigkeiten nach dem Stoße ausdrücken lehren durch die Komponenten der Geschwindigkeiten vor dem Stoße, und umgekehrt. Es ist daher zweckmäßig, sie hier alle zusammenzufassen.

Betrachten wir als stoßende Körper starrte Kugeln gleicher Masse, so haben wir zwei Arten von Stößen zu unterscheiden, sogenannte „gerade“ und „schiefe“ Stöße; bei beiden ist die Stoßrichtung nach dem Kugelsentrum hin gerichtet, so daß der Stoß in jedem Falle „neutral“ ist.

Ein „gerader“ Stoß liegt vor, wenn die Zentrallinie im Moment des Stoßes die nächste Richtung besitzt wie die beiden Geschwindigkeiten vor dem Stoße. „Schief“ wird der Stoß dann genannt, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist.



Wir werden zuerst die sehr einfachen

welche beiden Bedingungen genügen, um v und v' durch v und v' auszuzeichnen. Schreiben wir (3) und (2) in folgender Form:

$$(3) \quad v^2 - v'^2 = v'^2 - v'^2,$$

$$(4) \quad v - v = v' - v',$$

so liefert Division die Eulers Relation:

$$(5) \quad v + v = v' + v',$$

die mit (4) kombiniert liefert:

$$(6) \quad \begin{cases} v = v', \\ v = v'. \end{cases}$$

d. h. nach dem Stoß hat die Kugel A die Geschwindigkeit $v = v'$, die vorher B hatte, und umgekehrt; die Kugeln tauschen also beim geraden Stoß einfach ihre Geschwindigkeiten aus.

Betrachten wir jetzt den komplizierteren Fall, daß die Geschwindigkeiten v und v' , die wir jetzt als Vektoren mit ihren deutschen Buchstaben schreiben, sowohl untereinander verschiedene Richtungen haben, als auch von der der Zentrifuge AB abweichen (Fig. 68).



Fig. 68.

Dann zerlegen wir v und v' in zwei Komponenten, je eine parallel zu AB , je eine senkrecht zu dieser Richtung, oder besser ausgedrückt, in je eine Komponente (v_1, v'_1) parallel zu der im Moment des Stoßes gemeinsamen Tangentialebene TT , und je eine (v_2, v'_2) normal zu derselben. Da die Stoßrichtung bei Kugeln immer senkrecht ist, so werden durch den Stoß die tangentialen Komponenten v_1 und v'_1 gar nicht geändert; die normalen dagegen spielen dieselbe Rolle wie vorher beim geraden Stoß die Geschwindigkeiten v und v' selbst. Sind also die Geschwindigkeiten nach dem Stoß v und v' — mit den tangentialen Komponenten v_1 und v'_1 , sowie mit den normalen v_2 und v'_2 —, so ist nach obigen Überlegungen offensichtlich:

$$(7) \quad \begin{cases} v_1 = v_1, \\ v'_1 = v'_1 \end{cases}$$

und

$$(7) \quad \begin{cases} \mathbf{v} = \mathbf{v}_1 \\ \mathbf{v}' = \mathbf{v}_1' \end{cases}$$

von denen die ersten die Unveränderlichkeit der tangentialen, die letzteren den Austausch der normalen Komponenten ausprechen. Da in vektoriellem Schreibweise

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2$$

(denn für alle Geschwindigkeiten) ist, so finden wir aus (7) und (8) folgende Relationen:

$$(8) \quad \begin{cases} \mathbf{v} = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2', \\ \mathbf{v}' = \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2' = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2, \end{cases}$$

die noch etwas anders formuliert werden können, wenn wir den Vektor der relativen Geschwindigkeit nach dem Sinne

$$(9) \quad \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}' - \mathbf{v}$$

einsetzen. Da in Vektorschreibweise:

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{v} - \mathbf{v}_1$$

ist, so liefert die erste Gleichung (8):

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}' - \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}' - (\mathbf{v} - \mathbf{v}_1),$$

oder in Rücksicht auf (9):

$$(11) \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}' + (\mathbf{v}_2)_n,$$

wo $(\mathbf{v}_2)_n$ die Normalkomponente der Relativgeschwindigkeit \mathbf{v}_2 , d. h. deren Projektion auf die Senkrechte AB , ist.

Dasselbe ist nach (8) und (10):

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_1' + (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}) + \mathbf{v} = \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2 - (\mathbf{v}_2)_n,$$

und nach (13):

$$(14) \quad \begin{cases} u' = u - l \cdot (U_{\lambda})_{\alpha}, \\ v' = v - m \cdot (U_{\lambda})_{\alpha}, \\ w' = w - n \cdot (U_{\lambda})_{\alpha}. \end{cases}$$

Andererseits sind nach Definition der relativen Geschwindigkeit \bar{U} , die Richtungskosinus der Normalkomponente derselben offenbar:

$$l = \frac{U - u}{U_{\lambda}}, \quad m = \frac{v - v}{U_{\lambda}}, \quad n = \frac{w' - w}{U_{\lambda}},$$

ersetzen wir diese Gleichungen der Reihe nach mit l, m, n und addieren, so folgt, da $l^2 + m^2 + n^2 = 1$ ist:

$$(15) \quad (U_{\lambda})_{\alpha} = (u' - u)l + (v' - v)m + (w' - w)n,$$

welchen Wert wir in (13) und (14) eintragen. Sie liefern dann:

$$(16) \quad \begin{cases} u = u + [l^2 (u' - u) + lm (v' - v) + ln (w' - w)], \\ v = v + [lm (u' - u) + m^2 (v' - v) + mn (w' - w)], \\ w = w + [ln (u' - u) + mn (v' - v) + n^2 (w' - w)], \end{cases}$$

oder:

$$(17) \quad \begin{cases} u' = u + [l^2 (u - u') + lm (v - v') + ln (w - w')], \\ v' = v + [lm (u - u') + m^2 (v - v') + mn (w - w')], \\ w' = w + [ln (u - u') + mn (v - v') + n^2 (w - w')]. \end{cases}$$

Diese Gleichungen drücken die Komponenten u, v, w bzw. u', v', w' vor dem Stoß durch u, v, w bzw. u', v', w' nach dem Stoß aus, und umgekehrt. Von diesen Gleichungen machen wir im folgenden Gebrauch.

88. Beweis des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes und des Äquipartitionstheorems.

Wir können zunächst zu einem analogen Beweis des Verteilungsgesetzes von Maxwell übergehen, indem wir oben die Stösgleichungen anwenden. Der Gedankengang des Beweises ist der, daß durch die Stöße die Zahl der Moleküle, die eine bestimmte Geschwindigkeit besitzen, im Gleichgewichte nicht geändert wird. Betrachten wir also etwa die Zahl der A -Moleküle, die wir oben in Nr. 85 als diejenigen Moleküle definiert hatten, für die der Geschwindigkeitspunkt im Volumenelement $du dv dw$ des Geschwindigkeitsraumes liegt, so wird im allgemeinen diese Zahl durch die Zusammenstöße verändert werden: Moleküle, die vor dem Stoß zur Klasse A gehörten, verlassen durch den Stoß diese Klasse, und gewisse Moleküle, die vor dem Stoß nicht dazu gehörten, treten durch den Stoß in diese Klasse ein. Zwischen diesen beiden Effekten muß im Gleichgewichtszustande des Gases auch Gleichgewicht herrschen, und die Bedingung dafür heißt nun das Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten.

Betrachten wir also zunächst die Stöße, durch die die Zahl der Moleküle der Klasse A verändert wird; das sind alle Zusammenstöße von A -Molekülen mit irgendwelchen andern Molekülen. Diese Stöße betrachten

wir zunächst nicht in voller Allgemeinheit, sondern zunächst nur die Stoffe zwischen den A-Molekülen und den schon früher eingeführten B-Molekülen, d. h. solchen, deren Geschwindigkeitspunkt im Volumenelement $dv' dv' dv'$ des Geschwindigkeitsraumes liegt. Auch diese speziellen Stoffe betrachten wir, genau wie in No. 88, vorläufig noch unter einer Beschränkung, nämlich daß im Moment des Zusammenstoßes die Zentrifuge die Richtungsänderung λ um π habe, oder, geometrisch gesprochen, durch ein bestimmtes Element dK der Einheitskugel hindurchgehe (vgl. Fig. 88). Dies sind die in No. 88 definierten α -Stöße; überhaupt stimmen alle Bezeichnungen und Festsetzungen mit denen des vorigen überein. Nur in einem Punkte wollen wir eine kleine Änderung vornehmen. Unter f verstanden wir immer die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül eine bestimmte Geschwindigkeit besitzt; wir müssen daher f erst mit Ω (oder v) multiplizieren, um die Anzahl (oder die Anzahl pro cem) der Moleküle dieser Geschwindigkeit zu erhalten. Wir wollen nun im folgenden für die Anzahl bestimmter Moleküle immer den Buchstaben F benutzen, der also das Produkt aus f und Ω (bzw. v) darstellt, je nachdem die Anzahl auf das Geschwindigkeits- oder die Volumenelement bezogen wird.

Nach Gl. (92) des letzten Kapitels auf pag. 407 ist die Zahl der A-Moleküle pro Volumenelement, wenn wir F für $v f$ setzen:

$$(96) \quad F(v v v) \cdot dv \cdot dv \cdot dv,$$

entsprechend nach (91) (pag. 407) die der B-Moleküle pro Volumenelement:

$$(97) \quad F(v' v' v') \cdot dv' \cdot dv' \cdot dv',$$

und die Zahl $v_1 \cdot dt$ der α -Stöße zwischen A- und B-Molekülen pro cem in der Zeit dt , nach Gl. (93) (pag. 409):

$$(98) \quad v_1 \cdot dt = F(v v v) F(v' v' v') \cdot \Omega \cdot dK \cdot dv \cdot dv \cdot dv \cdot dv' \cdot dv' \cdot dv' \cdot dt.$$

Die Bedeutung stehtoben, hier nicht mehr besonders nachhaft gemachter Größen ist von Fig. 88 zu entnehmen. Beachten wir nun $F(v v v)$ einfach durch F , $F(v' v' v')$ durch F' (und entsprechend in Zukunft bei den obenstehenden Größen), so ist demgemäß die Annahme der Zahl der Moleküle A pro cem in der Zeit dt durch die α -Stöße gleich

$$(99) \quad F \cdot F' \cdot \Omega \cdot dK \cdot dv \cdot dv \cdot dv \cdot dv' \cdot dv' \cdot dv' \cdot dt.$$

Jetzt haben wir entsprechend die Annahme der Zahl der A-Moleküle in cem und während der Zeit dt zu bestimmen.

Es dienen Zwecke betrachten wir folgende spezielle Art von Stößen, die wir „ β -Stöße“ nennen wollen:

1. Nach dem Stöße gehen das eine der beiden Moleküle der Klasse A an, d. h. sein Geschwindigkeitspunkt falle durch den Stöß im Volumenelement $dv' dv' dv'$ des Geschwindigkeitsraumes;

2. nach dem Stöße gehen das zweite Molekül der Klasse B an, d. h. sein Geschwindigkeitspunkt falle in das Volumenelement $dv' dv' dv'$;

2. Im Moment des Stoßes habe die Kristalle die Richtungskosinus l, m, n (gebe also durch das Element dK der Richtungsugel, Fig. 46).

Hier sind also die Geschwindigkeiten nach dem Stoße gegeben; gesucht sind jetzt die Geschwindigkeiten $u'v'w'$ vor dem Stoße.

Dann dienen uns die Gleichungen (16) und (17) der vorigen Nummer. Vor müssen wir beachten, daß dort die überstrichenen Größen die Komponenten nach dem Stoß, hier dagegen die vor dem Stoße bedeuten. Wir haben also die Bedeutung der überstrichenen und nicht überstrichenen Größen zu vertauschen. Wir finden demnach aus (16) für die Geschwindigkeitskomponenten $u'v'w'$ des Moleküls, das nach dem Stoße zur Klasse A gehört:

$$(16) \quad \begin{cases} \bar{u} = u - [P(u - u') + l\alpha(u - u') + l\alpha(u - w')], \\ \bar{v} = v - [m(u - u') + m^2(u - u') + m\alpha(u - w')], \\ \bar{w} = w - [n(u - u') + m\alpha(u - u') + n^2(u - w')]. \end{cases}$$

sowie für die Geschwindigkeitskomponenten $u''v''w''$ des Moleküls, das nach dem Stoß in die Klasse B übertritt, nach (17):

$$(17) \quad \begin{cases} u'' = u' - [P(u' - u) + l\alpha(u' - u) + l\alpha(u' - v)], \\ v'' = v' - [m(u' - u) + m^2(u' - u) + m\alpha(u' - v)], \\ w'' = w' - [n(u' - u) + m\alpha(u' - u) + n^2(u' - v)]. \end{cases}$$

Ganz entsprechend der Überlegung bei dem α -Stoße ist nun für die Zahl der Zusammenstöße pro cm^3 während dt :

$$(18) \quad F(u'v'w') \cdot F(u''v''w'') \cdot P \cdot c_1 \cdot \cos \theta \cdot dK \cdot d\alpha \cdot d\beta \cdot d\gamma \cdot d\gamma' \cdot d\gamma'' \cdot d\gamma'''.$$

Diese Gleichung ist das vollkommene Analogon zu Gl. (10) und kann in abgekürzter Schreibweise geschrieben werden, wodurch sie in Parallele zu (11) tritt:

$$(19) \quad F \cdot \bar{F} \cdot P \cdot c_1 \cdot \cos \theta \cdot dK \cdot d\alpha \cdot d\beta \cdot d\gamma \cdot d\gamma' \cdot d\gamma'' \cdot d\gamma'''.$$

Dies sind jedoch nicht allein vollkommene β -Stöße, sondern nur dann, wenn die Größen $d\alpha, d\beta, d\gamma, d\gamma', d\gamma'', d\gamma'''$ so bestimmt sind, daß $(u + d\alpha) \dots$ usw. vor dem Stoß in $(u + d\alpha) \dots$ usw. nach dem Stoß übergehen. Denn ein β -Stoß ist ja dadurch definiert, daß aus einem Molekül ein A -Molekül werden soll, d. h. nach dem Stoße Geschwindigkeitskomponenten zwischen u und $u + d\alpha$ usw. haben soll. Es genügt also nicht, die Geschwindigkeiten $u'v'w'$ gemäß (16) so zu bestimmen, daß sie in u, v, w nach dem Stoß übergehen; es müssen vielmehr auch $u + d\alpha, v + d\beta, w + d\gamma$ in $u + d\alpha, v + d\beta, w + d\gamma$ nach dem Stoß übergehen; entsprechend auch mit den gestrichelten Größen $d\alpha', d\beta', d\gamma'$. Damit also (18) die Zahl der β -Stöße darstellt (pro cm^3 und in der Zeit dt), müssen $d\alpha, d\beta, d\gamma, d\alpha', d\beta', d\gamma'$ so bestimmt werden, daß sie den

1) Eigentlich sollte in (18) \bar{u} von \bar{F} stehen, was aber nach den Stoßgleichungen offenbar gleich u von F ist.

Größen $dx, dy, dz, dx', dy', dz'$ „entsprechen“, wie wir kann bei den obigen Rechnungen sagen wollen. Die Größen dx, \dots, dx' sind also durch Differentiation der Gl. (22) und (23) zu bestimmen; dass in die Forderung der „Entsprechung“ erfüllt. Man ist jedenfalls:

$$dx \, dy \, dz \, dx' \, dy' \, dz' = |\Delta| \, du \, dv \, dw \, du' \, dv' \, dw',$$

wo Δ die Substitutionsdeterminante ist:

$$(24) \quad \Delta = \begin{vmatrix} \frac{dx}{du} & \frac{dy}{du} & \frac{dz}{du} & \frac{dx}{dv} & \frac{dy}{dv} & \frac{dz}{dv} \\ \frac{dx}{dv} & \frac{dy}{dv} & \frac{dz}{dv} & \frac{dx}{dw} & \frac{dy}{dw} & \frac{dz}{dw} \\ \frac{dx}{dw} & \frac{dy}{dw} & \frac{dz}{dw} & \frac{dx'}{du} & \frac{dy'}{du} & \frac{dz'}{du} \\ \frac{dx'}{dv} & \frac{dy'}{dv} & \frac{dz'}{dv} & \frac{dx'}{dw} & \frac{dy'}{dw} & \frac{dz'}{dw} \end{vmatrix}.$$

Darin sind die einzelnen Koeffizienten nach (22) und (23) zu berechnen. Man findet leicht:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 - \beta^2 & -\beta u & -\beta v & \beta & \beta u & \beta v \\ -\beta u & 1 - u^2 & -uv & \beta u & u^2 & uv \\ -\beta v & -uv & 1 - v^2 & \beta v & uv & v^2 \\ \beta & \beta u & \beta v & 1 - \beta^2 & -\beta u & -\beta v \\ \beta u & u^2 & uv & -\beta u & 1 - u^2 & -uv \\ \beta v & uv & v^2 & -\beta v & -uv & 1 - v^2 \end{vmatrix},$$

und die elementare Annahme folgt, daß $|\Delta| = +1$ ist; also ist auch:

$$(25) \quad dx \, dy \, dz \, dx' \, dy' \, dz' = du \, dv \, dw \, du' \, dv' \, dw'.$$

Diese Gleichung ist ein spezieller Fall eines bekannten Theorems von Liouville, das wir im nächsten Kapitel beweisen werden. Hier finden wir jedenfalls, daß, wenn die Geschwindigkeitselemente zweier Moleküle vor dem Stoß in bestimmten Volumenelementen des Geschwindigkeitsraumes liegen, sie durch den Stoß zwar in andere, aber gleich große Volumenelemente geworfen werden.

Dementsprechend geht (20) über in:

$$(26) \quad \overline{PP} \, P^{-\alpha_1} \cos \theta \, dK \, du \, dv \, dw \, du' \, dv' \, dw' \, dt,$$

und dies ist nun mit die Anzahl der β -Stöße im Kubikzentimeter und in der Zeit dt , die die Zahl der A -Moleküle vermindern, während die durch (21) dargestellten α -Stöße diese Zahl vermindern. Die Gesamtanzahl der Zahl der A -Moleküle im Kubikzentimeter durch die α - und β -Stöße während dt ist also:

$$(\overline{PP} - \overline{PP'}) \, P^{-\alpha_1} \cos \theta \, dK \, du \, dv \, dw \, du' \, dv' \, dw' \, dt.$$

Durch Integration über alle möglichen Werte von $u' v' w'$, sowie alle Elemente dK der Einheitskugel gewinnen wir die Zunahme der Zahl der A -Moleküle im Kubikzentimeter während der Zeit dt durch alle überhaupt möglichen Stöße, nämlich:

$$(30) \quad du \, dv \, dw \, dt \iiint (\bar{P}P - PP') P^{-1} \cos \Theta \, dK \cdot du' \, dv' \, dw',$$

was ist andererseits die Zahl der A -Moleküle im Kubikzentimeter zur Zeit t nach Gl. (18) dieses Kapitels:

$$P(u, v, w) \, du \, dv \, dw,$$

eine Zahl, die zur Zeit $t + dt$ übergeht in

$$\left(P + \frac{dP}{dt} dt\right) du \, dv \, dw,$$

so daß die Zunahme der Zahl der A -Moleküle im Kubikzentimeter während dt auch gleich dem Ausdruck ist:

$$(31) \quad \frac{dP}{dt} dt \cdot du \, dv \, dw,$$

was durch Vergleich mit (30) die Gleichung ergibt:

$$(32) \quad \frac{dP}{dt} = \iiint (\bar{P}P - PP') P^{-1} \cos \Theta \cdot du' \, dv' \, dw' \, dK.$$

Aus (32) folgt, daß die Annahme der Gleichung

$$\bar{P}P - PP' = 0$$

eine hinreichende Bedingung dafür ist, um $\frac{dP}{dt}$ zum Verschwinden zu bringen, d. h. eine hinreichende Bedingung für den stationären Zustand. Dagegen läßt sich aus (32) nicht herleiten, daß diese Gleichung auch die notwendige Bedingung darstellt; denn wenn auch $\frac{dP}{dt} = 0$ ist, so kann es offenbar nur das Integral rechts zu verschwinden, nicht aber das Integral selbst.

Um nun hier weiter zu kommen, betrachtet Boltzmann die sogenannte „ H -Funktion“ oder „Logarithmenfunktion“:

$$(33) \quad H = \iiint P \log P \, du \, dv \, dw,$$

wo die Integration sich über alle möglichen Werte von u, v, w , d. h. von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken hat; H ist also eine reine Zahl, gleichfalls unabhängig von u, v, w , nur abhängig von der analytischen Form von P . Da P im Gleichgewichtszustande sich nicht mehr ändern soll, so können wir die Bedingung für den Gleichgewichtszustand auch so ausdrücken:

$$\frac{dH}{dt} = 0.$$

¹ Eigentlich sollte man, da die du, \dots keine exakten Differentiale sind, kein Integrationszeichen benutzen, sondern das Summenzeichen Σ . Die Hinfüßung solcher Integrale wie auch hier kann nicht ganz beweisbar überflüssig sein.

Wir wollen nun $\frac{dR}{dt}$ bilden; daher erhält man aus (31), wenn man unter dem Integralzeichen differenziert:

$$\frac{dR}{dt} = \iiint \frac{dP}{dt} (1 + \log P) \, dv \, dr \, d\sigma,$$

oder, wenn man $\frac{dP}{dt}$ aus (31) einsetzt:

$$(32) \quad \frac{dR}{dt} = \iiint \iiint \iiint (1 + \log P) (\bar{P}\bar{P} - P\bar{P}) \bar{P}^{-\alpha} \cdot \cos \theta \, dv \dots dv' \, dK.$$

Bei der bisherigen Bezeichnung haben wir nun die A -Moleküle betrachtet in den Vordergrund gestellt, als wir in (31) die Summe der Anzahl derselben berechnet haben; ebenso haben wir in (32) die P -Funktion durch eine Integration über $v, v', w, d. h.$ über alle A -Moleküle gewonnen. Das heissen aber natürlich vor den B -Molekülen keinen Vorrang; die ganze Einwirkung in A - und B -Moleküle ist ja überhaupt nur ein mathematischer Kunstgriff. Es gelten daher für die B -Moleküle zwei (31) und (32) analoge Formeln, in denen einfach die gestrichenen mit den ungestrichenen Buchstaben vertauscht sind.

$$(33) \quad \frac{dP}{dt} = - \iiint \iiint (\bar{P}\bar{P} - P\bar{P}) \bar{P}^{-\alpha} \cdot \cos \theta \, dv \, dr \, d\sigma \, dv' \, dv'' \, d\sigma' \, dK$$

und

$$(34) \quad M = \iiint \iiint P \log P \, dv' \, dv'' \, dv''.$$

Mit diesen beiden Gleichungen gewinnt man bei $\frac{dR}{dt}$ den (32) gleichberechtigten Wert:

$$(35) \quad \frac{dR}{dt} = \iiint \iiint \iiint (1 + \log P) (\bar{P}\bar{P} - P\bar{P}) \bar{P}^{-\alpha} \cdot \cos \theta \, dv \dots dv' \, dK,$$

und Addition von (32) und (35) liefert einen Wert, in dem die A - und B -Moleküle gleichzeitig berücksichtigt sind:

$$(36) \quad \frac{dR}{dt} = \frac{1}{2} \iiint \iiint \iiint (1 + \log P\bar{P}) (\bar{P}\bar{P} - P\bar{P}) \bar{P}^{-\alpha} \cdot \cos \theta \, dv \dots dv' \, dK.$$

Aber hierin sind nun die nicht überstrichenen Größen vor den überstrichenen bevorzugt, d. h. die a -Stöße, während es ebenso gut möglich ist, die β -Stöße zum Ausgangspunkt zu nehmen. Wir können also statt (31) und (32) zwei Gleichungen aufschreiben, die sich lediglich durch Vertauschung der überstrichenen und nicht überstrichenen Größen unterscheiden, und ebenso können wir M in Analogie zu (32) und (33) auch noch durch Verwendung der überstrichenen P bilden. Geht man in derselben Weise weiter vor, so erhält man eine (37) analoge Gleichung, die aus dieser durch einfachen Vertauschen der nichtüberstrichenen und überstrichenen Größen folgt:

$$(37) \quad \frac{dR}{dt} = - \frac{1}{2} \iiint \iiint \iiint (1 + \log P\bar{P}) (\bar{P}\bar{P} - P\bar{P}) \bar{P}^{-\alpha} \cdot \cos \theta \, dv \dots dv' \, dK.$$

nicht in dem Differentialprodukt $dx \wedge dy \wedge dz \wedge dx' \wedge dy' \wedge dz'$ gemäß (27) die Glieder beigetragen werden sind.

Liebert man schließlich (27) und (28), so erhält man eine völlig geometrische Form:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iiint \iiint (\log FF' - \log FF') (\dot{FF}' - FF') \delta^3 \mathbf{a} \cdot \cos \theta \cdot dx \wedge dy \wedge dz \wedge dx' \wedge dy' \wedge dz'.$$

Der Integrand ist nun durchaus wesentlich negativ, da $(\dot{FF}' - FF')$ stets das nämliche Vorzeichen hat wie $\log \frac{FF'}{FF'}$, während alle übrigen Größen positiv sind, da auch θ zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ steht, wie wir in Nr. 56 auseinanderzusetzen haben. Also kann das Integral nur verschwinden, wenn der Integrand verschwindet; da nun $\frac{dH}{dt} = 0$ die Bedingung des Gleichgewichtszustandes ist, so ist dies äquivalent mit:

$$(29) \quad FF' - FF' = 0.$$

Damit ist nun in der Tat gezeigt, daß Gl. (26) auch die notwendige Bedingung des Gleichgewichtszustandes ist.

Die Funktionsgleichung (29) bestimmt also das Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten.

Am einfachsten gelangt man dazu nach Boltzmann so folgender Weise: Da im stationären Zustande für ein im ganzen ruhendes Gas alle Richtungen des Raumes gleichwertig sind, werden die Größen F nur vom Betrage der Geschwindigkeit, nicht von der Richtung derselben

$$q'(x^2) = q'(x^2 + x^3 - x^3),$$

$$q'(x^3) = q'(x^2 + x^3 - x^2),$$

$$q'(x^3) = q'(x^2 + x^3 - x^2),$$

d. h.

$$q'(x^2) = q'(x^3) = q'(x^2).$$

Diese Gleichung ist natürlich nur möglich, wenn die genannten Ableitungen gleich einer und derselben Konstanten $-\beta^2$ sind, d. h. z. B.

$$q'(x^2) = -\beta^2,$$

woraus sich durch Integration ergibt, wenn $\log x^2$ eine Integrationskonstante ist:

$$q(x^2) = -\beta^2 x^2 + \log x^2,$$

und mit Hilfe von (81):

$$(84) \quad f(x, y, z) = x^2 e^{-\beta^2 x^2} = x^2 y^{-\beta^2 x^2 / x^2} z^{-\beta^2 x^2 / x^2},$$

womit man in der Tat genau die Form des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes wieder gefunden hat, die wir im vorhergehenden Kapitel in Gl. (80) auf pag. 379 bereits erlangt hatten. Die Konstantenbestimmung geschieht auf dem nämlichen Wege wie dort und braucht hier nicht noch einmal angeführt zu werden. Die früher aus dem Maxwell'schen Verteilungsgesetze gezogenen Folgerungen sind hiermit legitimiert. Insbesondere beweist man, daß tatsächlich α posteriori das Auftreten der drei Geschwindigkeitskomponenten u, v, w als das dreier voneinander unabhängiger Ereignisse betrachtet werden kann, da die rechte Seite von (84) sich als Produkt der Elementarwahrscheinlichkeiten für das Auftreten je einer Komponente schreiben läßt. Deshalb gelangte man mit dieser α priori unbeweisbaren Annahme, die uns so schnell zum Maxwell'schen Gesetze führte, auch zum richtigen Resultat.

Der im Vorstehenden geschilderte Gedankengang des Beweises des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes führt auch zu einem Beweis des Äquipartitionstheorem für die Translationsbewegung in einem Gasgemisch. Vereinen wir alle Größen, die sich auf die erste Komponente des Gemisches beziehen, mit dem Index 1, diejenigen, die dem zweiten Gas zukommen, mit dem Index 2, so können wir ersten Stelle zwischen den Molekülen des Gases 1 betrachten, zweiten Stelle zwischen den Molekülen des zweiten Gases unter sich, und dritten endlich Zusammenstellen zwischen je einem Molekül des Gases 1 mit je einem Molekül des Gases 2. Statt der Gleichung (84) für den stationären Zustand erhalten wir dann — wenn wir von den Größen F zu den Größen f übergehen die drei folgenden:

$$(45) \quad \begin{cases} \bar{f}_1 \bar{f}_1' - f_1 f_1' = 0 & \text{(1. Gas)}, \\ \bar{f}_2 \bar{f}_2' - f_2 f_2' = 0 & \text{(2. Gas)}, \\ \bar{f}_1 \bar{f}_2' - f_2 f_1' = 0 & \text{(Wechselwirkung)}. \end{cases}$$

nur für den stationären gilt die Gleichung:

$$(33a) \quad \frac{dS}{dt} = 0.$$

Diese beiden Gleichungen zusammen werden als das „Boltzmannsche H-Theorem“ in seinem einfachsten Fall bezeichnet.

Seine Bedeutung besteht in folgendem:

Die Thermodynamik lehrt, daß ein abgeschlossenes System nach-
einander nur solche Zustände annehmen kann, für die die Entropie
immer wächst; kann die Entropie S nicht mehr wachsen, so bleibt das
System in dem dadurch definierten Zustande im Gleichgewichte. Die
Entropie, als Funktion der Zeit aufgestellt, gehorcht also der Ungleichung:

$$(33) \quad \frac{dS}{dt} \geq 0,$$

die negative Entropie $-S$ würde also die Ungleichung befolgen:

$$(33b) \quad -\frac{dS}{dt} \leq 0,$$

die also den Gleichungen (33) und (33a) vollkommen analog ist. Die
Größe H folgt also das nämliche Verhalten wie die negative
Entropie, H muß also mit der Größe $-S$ in engem Zusammen-
hang stehen.

Da H nun offenbar rein mechanisch definiert ist, so
haben wir damit eine mechanische Deutung des Entropie-
begriffes und des Satzes vom Wachsen der Entropie ge-
wonnen. Ein gewaltiges Resultat!

Bevor wir auf eine Kritik dieses Ergebnisses eingehen, wollen wir
versuchen für ein elastisches Gas im Gleichgewichtszustande die Funk-
tion H und die Entropie berechnen, und zwar beide Größen erst für ein
Volumen von 1 cem.

$$\text{Berechnen wir zunächst } H = \iiint \int P \log P \, A_u \, A_v \, A_w.$$

steht; das zweite ist, nach Nr. 34, gleich $\overline{\dot{p}^2}$, d. h. gleich dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat. Also ist weiter:

$$H = r \log (r \alpha^2) = r \log \overline{\dot{p}^2},$$

oder, da $\overline{\dot{p}^2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\rho^2}$ ist:

$$(34) \quad H = r \log (r \alpha^2) = \frac{5}{3} r.$$

Nun ist aber nach Gl. (30) des vorigen Kapitels auf pag. 401

$$r \alpha^2 = \frac{2 \rho^2}{3 N},$$

also wegen der Bedeutung von ρ^2 :

$$(35) \quad r \alpha^2 = \frac{2 \left(\frac{p}{T} \right)^2}{\left(\frac{p}{T} \right)^2 \frac{1}{N}} = N$$

oder, da

$$\dot{p}^2 = \frac{3 R}{2} T$$

ist:

$$(36) \quad r \alpha^2 = \frac{r T^{-3/2}}{\rho^2 (2 \pi)^{3/2} T^{3/2}}$$

oder, wenn wir mit μ , der Masse eines Moleküls, erweitern und beachten, daß $r \mu = n$, der Dichte, ist:

$$(37) \quad r \alpha^2 = \frac{r T^{-3/2}}{\gamma^2 n^2 \dot{p}^2 \mu^2}$$

Desswegen ist H nach (34) gleich:

$$H = r [\log (r T^{-3/2}) + \text{Const.}],$$

wenn man alle Konstanten zusammenfaßt,

Schließlich ist also:

oder, da für ein einatomiges Gas die Molwärme bei konstantem Drucke $C_p = \frac{5}{2} R$ ist:

$$S_{\text{mol}} = \frac{5}{2} R \log T - R \log p + \text{Const.}$$

Die Anzahl der Moleküle eines Mols ist nun gleich N , der Avogadro'schen Zahl; durch Multiplikation der letzten Gleichung mit $\frac{N}{2}$, dem Verhältnis der Molekülnahlen eines Kubikcentimeters und eines Mols, erhalten wir den Wert der Entropie für 1 cm³:

$$(80) \quad S_{\text{cm}} = \frac{N}{2} \cdot \left[\frac{5}{2} \log T - \log p + \text{Const.} \right].$$

Daher ist, von Konstanten abgesehen, wie durch Vergleich von (80) und (88) sich ergibt:

$$(81) \quad S = - \frac{N}{2} H = - k H.$$

Es ergibt sich also in diesem Spezialfalle Proportionalität zwischen S und $-H$, und der Proportionalitätsfaktor $\frac{N}{2} = k$ ist dieselbe universelle Konstante, die auch im Energieausdruck pro Freiheitsgrad $\left(\frac{1}{2} T\right)$ nach dem Äquipartitionstheorem auftritt.

64. Thermodynamische Wahrscheinlichkeit; Entropie und Wahrscheinlichkeit.

Welche physikalische Bedeutung besitzt von die Größe H ?

Auch diese Frage ist von Boltzmann beantwortet worden, und zwar hat er gezeigt, daß sie mit der „Wahrscheinlichkeit“ des thermodynamischen Zustandes zusammenhängt.

Um diesen Begriff klar zu machen, müssen wir von jetzt ab streng unterscheiden zwischen zwei verschiedenen Arten von Zuständen. In der Thermodynamik bestimmen wir den „Zustand“ eines Systems etwa durch die sichbaren Parameter Temperatur T und spezifisches Volumen v . Diese Art, den „Zustand“ zu bestimmen, wollen wir daher die „thermodynamische“ nennen und den auf diese Weise bestimmten Zustand selbst den „thermodynamischen Zustand“.

Etwas ganz anderes ist von dem Standpunkte der kinetischen Theorie als „Zustand“ zu bezeichnen. Denn vom Standpunkte der Dynamik ist das System der Moleküle ja erst dann bestimmt, wenn Lage und Geschwindigkeiten eines jeden Moleküls angegeben werden können. Daraus zu bestimmten Zustand — der unsere groben Sinne gar nicht zugänglich ist — wollen wir deshalb den „Mikrozustand“ nennen, und im Gegensatz dazu den „thermodynamischen Zustand“, den einzigen, der unserer makroskopischen Betrachtung zugänglich ist, auch kurz den „Makrozustand“.

Die Frage ist nun die (da wir doch eine mechanische Theorie der Thermodynamik besitzen): Welche verschiedenen Mikrozustände entsprechen einem Makrozustand?

Wählen wir ein ganz einfaches Beispiel, um dies klar zu machen, indem wir uns auf die Frage nach der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle eines Gases beschränken.

Der Mikrozustand ist dann folgendermaßen zu bestimmen: Jedes Molekül sei nummeriert, etwa a, b, c, d, \dots usw. Wir müssen dann die Geschwindigkeit jedes einzelnen Moleküls angeben, oder, wenn wir, wie immer, aus dem bekannten Grunde, ein kleines Geschwindigkeitsintervall zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$, w und $w + dw$ nehmen, können wir angeben, in welches Volumenelement $dx dy dz$ des Geschwindigkeitsraumes der Geschwindigkeitspunkt jedes Moleküls fällt. Dann ist in unserem speziellen Falle der Mikrozustand bestimmt.

Wir wollen dies nun wirklich ausführen. Dazu denken wir uns den ganzen Geschwindigkeitsraum in gleichgroße Volumenelemente $dv_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ (der Index g deutet auf „Geschwindigkeits“raum hin) eingeteilt, die wir gleichfalls nummerieren, etwa $1, 2, 3, \dots$ usw. Können wir dann angeben: Im ersten Volumenelement liegen die Moleküle a, c, f, \dots , im zweiten die Moleküle b, g, \dots usw. für alle Volumenelemente und Moleküle, so haben wir offenbar einen bestimmten Mikrozustand vor uns.

Jeder Mikrozustand entspricht einem bestimmten Makro-

halten sich also wie die Anzahlen der sie realisierenden Mikrozustände.

Die hier gemachte Annahme über die Gleichwahrscheinlichkeit der einen Mikrozustand realisierenden Mikrozustände ist, wie ausdrücklich hervorzuheben sei, eine Hypothese fundamentalen Charakters; denn von ihr hängt die spezielle Art der folgenden Statistik ab. Diese Hypothese verlangt, wie jede, der Prüfung durch die Erfahrung. Man hat sich allerdings genötigt gesehen, die oben gemachte Hypothese zu modifizieren bzw. durch andere zu ersetzen, um gewissen Erfahrungstatsachen, auf die wir noch ausführlich eingehen werden, gerecht zu werden. Die oben gemachte Annahme und die daraus folgende Statistik wird als „Boltzmannsche Statistik“ bezeichnet, um sie durch einen kurzen Namen von später zu besprechenden Statistiken zu unterscheiden.

Es sei nun die Gesamtzahl der Moleküle N ; sie möge in Gruppen N_1, N_2, \dots, N_i zerfallen, die sich auf das erste, zweite, ..., i -te Volumenelement des Geschwindigkeitsraumes verteilen.

Berechnen wir nun die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Makrozustandes!

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmtes Molekül in das erste, zweite, ..., i -te Volumenelement falle, sei w_1, w_2, \dots, w_i . Diese Wahrscheinlichkeiten nennt man allerdings zweckmäßig aus Unterschieden von später auftretenden Wahrscheinlichkeiten „Apriori-Wahrscheinlichkeiten“, eine Bezeichnung, die auch wir verwenden wollen. Demgemäß ist die Apriori-Wahrscheinlichkeit, daß gleichzeitig N_1 bestimmte Moleküle in das erste, N_2 bestimmte in das zweite, N_i bestimmte in das i -te Volumenelement fallen, offenbar gleich:

$$(92) \quad w_1^{N_1} \cdot w_2^{N_2} \cdot \dots \cdot w_i^{N_i} \cdot \dots$$

Das aber ist nur die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Mikrozustandes, und da sehr viele Mikrozustände — nämlich alle die, die denselben Zahlen N_1, N_2, \dots, N_i auf die Volumenelemente verteilen — denselben Makrozustand realisieren, erhalten wir die Wahrscheinlichkeit des Makrozustandes, indem wir alle diese „Mikrowahrscheinlichkeiten“ (92) addieren.

Decken wir uns den bestimmten, hier im Auge gefaßten Mikrozustand in folgender Weise tabellarisch:

1. Vol.-El.	2. Vol.-El.	...	i -tes Vol.-El.	...
n_1, k_1, \dots	k_2, g_2, \dots
im ganzen N_1	im ganzen N_2		im ganzen N_i	

Wenn wir jetzt unter den Molekülen irgendwelche „Permutationen“ vornehmen, die nur die Zahlen $N_1, N_2, \dots, N_1, \dots, N_1$ angeordnet lassen, so erhalten wir neue Mikrozustände, die denselben Makrozustand darstellen. Die Gesamtzahl dieser Permutationen ist nun aber, wie man leicht sieht, gleich

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N,$$

so daß wir also die Wahrscheinlichkeit (33) mit $N!$ zu multiplizieren hatten. Indessen ist dieser Wert jetzt so groß ausgefallen. Denn an den verschiedenen Permutationen gehören z. B. auch diejenigen, die lediglich die Moleküle a, a, f, \dots im ersten Volumenelement untereinander vertauschen, ohne die übrigen zu affizieren. Solcher Permutationen gibt es offenbar $N_1!$, und diese (die ja im Grunde auch verschiedene Mikrozustände vorstellen) können wir überhaupt nicht unterscheiden, da alle Moleküle gleich beschaffen sind. Diese $N_1!$ Mikrozustände müssen also als ein einziger Makrozustand betrachtet werden, und daher ist die oben gewonnene Zahl der Mikrozustände noch durch $N_1!$ zu dividieren. Genaus dasselbe gilt aber auch von den Permutationen, die nur die N_2 Moleküle im zweiten Volumenelement unter sich permutieren, usw., so daß wir im ganzen die oben angegebene Zahl durch

$$N_1! N_2! \dots N_1! \dots$$

zu teilen haben. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit des Makrozustandes endgültig:

$$(34) \quad W = w_1^{N_1} \cdot w_2^{N_2} \cdot \dots \cdot w_1^{N_1} \cdot \dots \cdot \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_1! \dots},$$

oder kürzer, wenn \bar{N} die Produktbildung über i anzeigt:

$$(35) \quad W = w_1^{N_1} \cdot w_2^{N_2} \cdot \dots \cdot w_1^{N_1} \cdot \frac{N!}{\prod_i (N_i!)^{N_i}}.$$

Da wir es ferner — das ist die einfachste, von Boltzmann gemachte Annahme — als a priori gleichwahrscheinlich betrachten, daß ein Molekül in ein beliebiges der gleich großen Volumenelemente des Geschwindigkeitsraumes fällt, so ist noch:

$$w_1 = w_2 = \dots = w_1 = \dots = w,$$

so daß schließlich bemerkt:

$$(36) \quad W = \frac{w^N \cdot N!}{\prod_i (N_i!)^{N_i}}.$$

¹⁹ Zweifel besteht nun — ohne abweichend von unserer Bezeichnung — die Gesamtheit der Zahlen N_i als den „Mikrozustand“. Dann wäre zu unterscheiden zwischen diesem und dem „Gleichgewichtszustand“. Der „Mikrozustand“ wäre dann die kinetische Belegung des rein platonisch-geometrischen „Gleichgewichtszustandes“. Natürlich hat diese Unterscheidung keine absolute Bedeutung, logisch ist sie vereinbar.

Diesen Fall charakterisiert durch die Zahlen \mathfrak{N}_i , die auf die verschiedenen Volumenelemente entfallen) wollen wir nun mit einem ein für alle Male willkürlich gewählten „Normalzustand“ vergleichen, nämlich mit dem, daß alle \mathfrak{N} Mikroteile in ein Volumenelement, z. B. das erste, fallen, d. h. daß alle Mikroteile genau dieselbe Geschwindigkeit besitzen. Dafür ist die Wahrscheinlichkeit W_1 offenbar nach (55):

$$(56) \quad W_1 = \frac{v^N - \mathfrak{N}_1}{v^N} = v^N,$$

da wir hier $\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}$ haben, während $\mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N}_3 = \dots = \mathfrak{N}_v = 0$ sind.

Die relative Wahrscheinlichkeit, d. h. die Zahl, die angibt, um wieviel wahrscheinlicher der Fall (55) als der Fall (56) ist, ist also der Quotient beider Zahlen:

$$\frac{W}{W_1} = \frac{\mathfrak{N}_1}{N(\mathfrak{N}_1)}.$$

Diese relative Wahrscheinlichkeit, die demnach eine große Zahl ist, wollen wir nach Planck — zum Unterschied von den mathematischen Wahrscheinlichkeiten (55) und (56), die echte Brüche sind — als „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ bezeichnen:

$$(57) \quad W_{\text{therm}} = \frac{\mathfrak{N}_1}{N(\mathfrak{N}_1)} \cdot v^N$$

wobei wir das Index „therm“ als bekannt werden, wenn es Mißverständnisse nicht zu befürchten ist.

Nach dem Obigen ist $\frac{v^N}{N(\mathfrak{N}_1)}$ die Anzahl der gleichmöglichen Mikrozustände, die den einem ins Auge gefaßten Makrozustand realisieren. Bezeichnet man im Anschluß an Boltzmann und Planck die gleichmöglichen Fälle (hier die Mikrozustände), die ein Ereignis (hier den Makrozustand) realisieren, als die „Komplexionen“ desselben, so können wir die in (57) enthaltene Definition der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit offenbar so aussprechen:

„Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes ist gleich der Anzahl der ihn realisierenden Komplexionen.“

(Anmerkung.)

¹⁾ Wenn man als „Normalzustand“ den folgenden wählt, bei dem in jedem Volumenelement nur ein Mikroteil fällt, so werden für den Normalzustand alle $\mathfrak{N}_i = 1$, und die genau wie oben durchgeführte Rechnung ergibt dann

$$(58) \quad W_{\text{therm}} = \frac{1}{N(\mathfrak{N}_1)} \cdot v^N.$$

Da im folgenden auf Konstanten kein Wert gelegt ist, können denselbe Nennerstrich, nämlich $N(\mathfrak{N}_1)$ ersetzen. Aus gewissen, später zu erörternden Gründen haben Hilbert und Kurbang diese letztere Wahl des Normalzustandes bevorzugt; wir können im Kap. XI noch genauer darauf zurück und begreifen uns hier mit einer vorläufigen Formulierung des Hilbert-Kurbangschen Vorgehens.

Wir wollen nun — wie immer — annehmen, daß die Teilsummen
 $\Delta r_1 = \Delta r_2 = \Delta r_3 = \Delta r_4$ so gewählt sind, daß die Zahlen N_i alle große Zahlen
 sind. Dann kann man für die Fakultäten $N_i!$ eine asymptotische Formel
 herleiten, die von Stirling herrührt, und die uns für unsere Zweck ge-
 nügender Genauigkeit folgendermaßen erhalten werden kann:

Es ist

$$N! = N \cdot (N-1)!,$$

also durch Logarithmieren:

$$(58) \quad \log(N!) = \log(N-1)! + \log N.$$

Setzen wir für einen Augenblick

$$(59) \quad \log(N!) = f(N),$$

also entsprechend

$$\log(N-1)! = f(N-1),$$

so kann (58) geschrieben werden:

$$(60) \quad f(N) - f(N-1) = \log N,$$

und da N nach Voraussetzung eine sehr große Zahl ist, gegen die also
 1 verschwindet, kann man nach Taylor entwickeln und nach dem ersten
 Gliede abbrechen:

$$f(N) = f(N-1) + f'(N),$$

so daß folgt:

$$f'(N) = \log(N),$$

oder integriert:

$$(71) \quad f(N) = N \log N - N = \log(N^N) - \log(e^N);$$

also, wenn wir nach (58) für $f(N)$ den Wert einsetzen:

$$\log(N!) = \log\left(\frac{N}{e}\right)^N,$$

oder:

$$(72) \quad N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N,$$

welche Formel uns für unsere Zwecke genügende Genauigkeit liefert.
 Durch Weiterentwicklung der Taylorreihe kann man auch die genauere
 asymptotische Stirlingsche Formel erhalten:

$$(73) \quad N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N,$$

die aber für uns nicht weiter führt als (72).

Setzen wir diese asymptotische Formel (72) in (57) ein, so erhalten
 wir für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit:

$$(74) \quad W_{\text{therm}} = \frac{N^N}{D_1 (N_0^1)^{N_1}};$$

Nunmehr wählen wir den natürlichen Logarithmus von W_{max} bilden. Das gibt:

$$\log W_{\text{max}} = N \log N - \sum_i N_i \log N_i,$$

oder, da $N \log N$ eine Konstante ist:

$$(75) \quad -\log W_{\text{max}} = \sum_i N_i \log N_i + \text{Const.}$$

Bei Darstellung der gesamten Stirling'schen Formel (75) würden lediglich noch andere Glieder mit in die Klammer eingehen, die zunächst für uns irrelevant sind.

Nun ist aber N_i die Zahl der Moleküle, die im i -ten Volumenelement des Geschwindigkeitsraumes liegen; in der Bezeichnungsweise der vorigen Nummer ist also

$$N_i = F_i \cdot d\omega_i \, dv_i \, du_i,$$

und somit kann (75) geschrieben werden:

$$-\log W_{\text{max}} = \sum_i F_i \, d\omega_i \, dv_i \, du_i [\log F_i + \log d\omega_i \, dv_i \, du_i] + \text{Const.},$$

oder, da $\log d\omega_i \, dv_i \, du_i$ konstant ist, also mit in die schon darstehende Konstante einbezogen werden kann:

$$-\log W_{\text{max}} = \sum_i F_i \log F_i \cdot d\omega_i \, dv_i \, du_i + \text{Const.}$$

Geht man hier von der Summenzeichenweise zur Integraldarstellung über, so erhalten wir mit Rücksicht auf die in (28) enthaltene Definition von H , abgesehen von Konstanten, die uns im Augenblick nicht interessieren:

$$(76) \quad -\log W_{\text{max}} = \iiint F \log F \, d\omega \, dv \, du = H.$$

Damit ist die physikalische Bedeutung der Größe H als die des negativen Logarithmus der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit erkannt.

Kombiniert man diese Gleichung mit der Gleichung (51), die den Zusammenhang zwischen S und H enthält, so folgt, abgesehen von Konstanten, die berühmte „Boltzmannsche Gleichung“:

$$(77) \quad S = k \log W,$$

in Worten: Die Entropie ist proportional dem Logarithmus der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit.

In diesem Sinne sagt das H -Theorem $\left(-\frac{dH}{dt} \geq 0\right)$ also aus, daß ein Gasystem durch die Stöße der Moleküle von unwahrscheinlicheren zu immer wahrscheinlicheren Zuständen übergeht; das ist also die eigentliche Bedeutung des Satzes vom Wachstum der Entropie.

Diese Gleichung enthält auch den wichtigsten Grund für die sogenannte „Additivität der Entropie“, d. h. dafür, daß die Entropie S_{12} eines aus zwei Systemen zusammengesetzten Gesamtsystems gleich der

Systeme der Einzelentropien S_1 und S_2 ist. Denn wir haben nach (77) für die Einzelentropien:

$$S_1 = k \log W_1,$$

$$S_2 = k \log W_2,$$

sind beide Systeme im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung unabhängig voneinander, so ist die Gesamtwahrscheinlichkeit $W_{12} = W_1 \cdot W_2$; also folgt durch Addition:

$$S_1 + S_2 = k \log (W_1 W_2) = k \log W_{12} = S_{12},$$

was zu beweisen war. Man scheint hier auch die Forderung, an die die Additivität der Entropie geknüpft ist: es muß $W_{12} = W_1 W_2$ sein, d. h. die beiden Systeme müssen unabhängig voneinander sein. Ist dies nicht der Fall — und man kennt einen derartigen, von H. v. L. aus entwickelten Fall in der Lichttheorieoptik —, so muß auch die Additivität der Entropie dort ungültig werden.

Der Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit ist offenbar eine ganz fundamentale Relation, die, wenn sie überhaupt gilt, nicht auf ideale Gase, für die wir den Beweis geliefert haben, beschränkt sein kann. Man kann sie anderseits natürlich nicht allgemein beweisen — was auch für manche speziellen Fälle — und hat deshalb vielfach (z. B. Planck) zur allgemeinen Gewinnung dieser Beziehung das Postulat aufgestellt, daß irgendein funktioneller Zusammenhang zwischen S und W existiert (vgl. Boltzmannsches Prinzip):

$$(78) \quad S = f(W).$$

Nimmt man dann die erfahrungsgemäß geltende Additivität der Entropie an Hilfe, so ist, da

$$S_1 = f(W_1),$$

$$S_2 = f(W_2)$$

ist, durch Addition:

$$S_{12} = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2) = f(W_{12}).$$

Da aber für unabhängige Systeme

$$W_{12} = W_1 \cdot W_2$$

ist, so folgt zur Bestimmung von $f(W)$ die Funktionsgleichung:

$$(79) \quad f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 W_2).$$

Differentiiert man diese Gleichung partiell nach W_1 und W_2 , so erhält man, wenn Differentiationen nach dem Argument durch Striche bezeichnet werden:

$$f'(W_1) = f'(W_1 W_2) \cdot W_2,$$

$$f'(W_2) = f'(W_1 W_2) \cdot W_1,$$

und durch Division:

$$\frac{f'(W_1)}{f'(W_2)} = \frac{W_2}{W_1},$$

oder:

$$W_1 f(W_1) - W_2 f(W_2) = \text{Const.},$$

und allgemein:

$$W f(W) = \text{Const.}$$

Daraus folgt durch Integration sofort:

$$f(W) = \text{Const.} \log W,$$

und mithin nach (78):

$$S = \text{Const.} \log W.$$

Die Konstante wird durch Anwendung auf einen speziellen Fall (ideales Gas) bestimmt: man findet sie gleich k . So erhalten wir also unsere alte Gl. (77) wieder.

Das Postulat eines funktionalen Zusammenhangs zwischen Entropie und (geeignet zu definierender) Wahrscheinlichkeit des thermodynamischen Zustandes führt also in Verbindung mit dem Satze von der Additivität der Entropie zur Boltzmannschen Relation $S = k \log W$.

Bevor wir nun Stensz' Ergebnisse Gebrauch machen, wollen wir zunächst auf die Kritik gegen dasselbe ein wenig eingehen.

24. Reversibilität oder Irreversibilität? Modell der H-Kurve.

In der Tat: Die durch das H-Theorem und das Boltzmannsche Prinzip gebildete mechanische Deutung des Entropiebegriffs bietet erhebliche Schwierigkeiten. Zunächst sei die folgende hervorgehoben:

Das H-Theorem ($\frac{dH}{dt} \leq 0$) beansprucht, eine mechanische Deutung der Irreversibilität des Naturgeschehens zu geben, indem bei allen natürlichen Prozessen eine bestimmte Funktion — H — sich stets nur in einem Sinne — nie im umgekehrten — ändert. Das muß die Frage veranlassen, ob denn eine mechanische Deutung der Irreversibilität überhaupt denkbar und nicht vielmehr eine contradictione in subjecto sei. Denn die Gleichungen der reinen Mechanik stellen nur reversible Prozesse dar, wie wir schon in der Thermodynamik nachsehen konnten haben. Und nun behauptet das H-Theorem einseitig ein mechanisches Satz zu sein und doch eine Erklärung für die Irreversibilität liefern zu können! Liegt also nicht, wenn diese beiden Eigenschaften des Theorems zutreffen, hier ein innerer Widerspruch der Mechanik vor?¹⁾

So wäre es in der Tat, wenn das H-Theorem ein rein mechanisches Theorem in dem Sinne wäre, daß es nur die Grundgleichungen der Dynamik zur Voraussetzung hätte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Denn

¹⁾ Vollständiger ist es natürlich, auf folgenden historischen Hintergrund das obige Erwand zu legen, so wäre durch natürlich auch die mechanische Deutung der Vorgänge der Reibung, Viskosität und Diffusion bedingt, da dies alles irreversible Vorgänge sind.

wenn wir in Nr. 34 auf pag. 428 etwa von Gl. (31) an rückwärts gehen, auf der das N -Theorem sich aufbaut, so erkennen wir, daß wir nur dann dazu gelangen, wenn wir die Zahl der Zusammenstöße zwischen A - und B -Molekülen nach Gl. (30) berechnen. Diese Gleichung, der sogenannte „Gaussinische Stoßzahlenatz“, beruht aber, wie wir am Schlußse der Nr. 33 (pag. 426) besonders hervorgehoben haben, auf einer Wahrscheinlichkeitshypothese, der sog. Hypothese der molekularen Unordnung: Die nach dem „Gaussinischen Stoßzahlenatz“ berechnete Zahl der Zusammenstöße ist keineswegs die „wirkliche“, sondern nur die „wahrscheinliche“.

Dennach ist also das N -Theorem kein rein mechanisches Theorem in dem Sinne, daß nur die Gesetze der reinen Dynamik bei seinem Beweise verwendet wurden; es enthält vielmehr außerdem noch Wahrscheinlichkeitsannahmen.

Dementselbst sagt das Theorem nicht aus, welcher Zustand sich zwangsläufig aus einem gegebenen Zustande entwickeln (wie es die rein mechanischen Theorien von selbst), sondern nur, welcher Zustand wahrscheinlich sich entwickeln wird. Da also die einseitige Ableitung von N ganz wesentlich auf der Annahme einer Wahrscheinlichkeitshypothese beruht, kann jedenfalls von einem inneren Widerspruch der Mechanik nicht gesprochen werden.

Doch somit dürfte Etwaß gegen den logischen Bau der Mechanik als bestätigt gelten, so ist sich namentlich eine Klutz veripfen des Aussagen der Thermodynamik und denen des N -Theorems, d. h. denen der kinetischen Theorie, auf. Denn nach der letzteren ist es nur mehr wahrscheinlich, nicht mehr absolut sicher, daß die Entropie bei jedem natürlichen Vorgange zunimmt, oder anders ausgedr.: eine Abnahme der Entropie ist nicht mehr unmöglich, wie es der zweite Hauptsatz der kinetischen Thermodynamik will, sondern nur wenig wahrscheinlich. Das bedeutet aber folgendes: Jedes Ereignis, dessen Wahrscheinlichkeit nicht exakt gleich Null ist, muß, wenn der Vorgang lange genug zeitlich verläuft wird, schließlich eintreten. Also müssen wir erwarten, bei hinreichend langer Dauer z. B. eines Diffusionsversuches zweier Gase, daß wir eine teilweise oder völlige Entmischung der beiden diffundierten Gase beobachten werden!

So dem nämlichen Konflikte zwischen kinetischer Theorie und Thermodynamik führt eine schon 1878 von Boltzmann angegebene Überlegung, der sogenannte „Umkehrbeweis“. Derselbe läuft darauf hinaus, zu betonen, daß nach den kinetischen Anschauungen zu je der Zustandsfolge auch die umgekehrte möglich ist, während nach den Anschauungen der Thermodynamik nur einseitige Zustandsfolgen — diejenigen, die mit Zunahme der Entropie verbunden sind — möglich sein sollen.

Endlich ist noch die Satz von Poincaré-Kermán-Cauchy-Lory, der sogenannte „Wiederkehrbeweis“, auch im wesentlichen an derselben Überlegung ruhenden kinetischen Theorie und Thermodynamik. Nach diesem Satze⁵⁾ kommt ein abgeschlossenes System, z. B. ein Gas, eines einmal umgekehrten Zustande nach Abschließung langer Zeit wieder beliebig nahe. Wenn also ein System, von einer bestimmten Lage ausgehend, durch eine Reihe von Zustandsstufen wieder nahe zu seine Ausgangslage zurückkehrt, so muß die Entropie wieder nahezu ihren Ausgangswert annehmen, d. h., sie muß, wenn sie zuerst zugenommen hatte, auch wieder abnehmen.

Bei diesem Dilemma — auf der einen Seite die klassische Thermodynamik mit ihren zahllosen Bestätigungen, auf der andern Seite die kinetische Theorie mit ihren wesentlich tiefer dringenden Fragestellungen und Beschränkungen — entscheiden wir uns auf Grund der Erfahrung für die Richtigkeit der Anschauungen der kinetischen Theorie. Wir betrachten also den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht als streng gültigen Satz, sondern wie das Clausius-Theorem-Plancksche Prinzip von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art, sondern nur als einen ungenügend geltenden Richtungsanzeiger, der sich Korrekturen (natürlich durch die tiefere Erfahrung bedingt) durch die Theorie gefallen lassen muß. Die „Apagmatismen“ Formalisierungen der klassischen Thermodynamik müssen den detaillierten und tiefen der kinetischen Theorie weichen.

Wir haben eben betont, daß wir uns an Hand der Erfahrung für die kinetische Theorie entschieden haben. Welche von der klassischen Thermodynamik abweichenden Erscheinungen haben wir denn auf Grund der kinetischen Theorie zu erwarten?

Wenn jedes System im allgemeinen von unwahrscheinlicheren zu wahrscheinlicheren Zuständen übergehen „besteht“ ist, so wird diese einseitige, ganz im Sinne der klassischen Thermodynamik verlaufende Entwicklung um so sicherer eintreten, je größer der Unterschied in der Wahrscheinlichkeiten zwischen Anfangszustand und Endzustand ist. Zum Beispiel ist der Zustand eines Gases, dessen Moleküle alle in der einen Hälfte des umschließenden Gefäßes konzentriert sind, ein äußerst unwahrscheinlicher im Verhältnis zu dem Zustand desselben Gases, in dem die Moleküle sich gleichmäßig über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum verteilen. Wir werden also von dem geschicktesten Anfangszustande aus das grösste wirkende Wahrscheinlichkeit dafür haben, daß das Gas in den geschicktesten Endzustand übergeht, d. h. wir werden so gut wie in allen Fällen nur diesen Vorgang beobachten, wie er beim Gay-Lussacschen Prozesse tatsächlich vor sich geht, und wir werden ansetzen müssen, d. h. praktisch nehmen, den umgekehrten Vorgang be-

⁵⁾ Die genaue Formulierung siehe etwa bei P. Martin, im *Reperitorium der Physik* von H. Gans und R. H. Weber, Bd. I, S. pag. 466.

schien können, wo das Gas von gleichmäßiger Verteilung zu ungleichmäßiger übergeht. Mit andern Worten: Bietet nicht durch die Theorie geleiteten und interpretierten Beobachtung muß diese Forderung als durchaus unvermeidlich erscheinen, ganz wie es die klassische Thermodynamik auch aufgestellt hat.

Ganz anders aber liegt die Sache, wenn die Wahrscheinlichkeit von Anfangs- und Endzustand nur sehr wenig differiert. Betrachten wir z. B. ein Gas, dessen Moleküle sich ganz gleichmäßig über das zur Verfügung stehende Volumen ausgebreitet haben. Nach der klassischen Thermodynamik muß diese Zustand in Störung bestehen bleiben, weil das das Maximum der Entropie verleiht. Nach der klassischen Theorie ist das sogar unmöglich: denn die Größe der Moleküle werden fortwährend kleine Schwankungen der Moleküldichte im Kubikzentimeter, d. h. Schwankungen der Dichte, um die normale Zahl hervorbringen müssen, die selbst im allgemeinen durchaus ausreicht sind, aber in besonderen Fällen, wie zuerst v. Smoluchowski gezeigt hat, beachtet werden können. Jede derartige Dichteschwankung bedeutet aber thermodynamisch eine Abnahme der Entropie. Es wird es in allen Fällen sein: haben zwei Zustände zwei außerordentlich verschiedene Wahrscheinlichkeiten, so wird in der schwankenden Moleküldichte der Fall der Übergang vom weniger wahrscheinlichen zum wahrscheinlichen, d. h. einerseits möglich, also ganz genau so, wie es die Thermodynamik vorschreibt, wenn auch nicht mit absoluter Sicherheit, so doch eben mit großer thermodynamischer Wahrscheinlichkeit. Ganz anders aber liegt die Sache, wenn das System beliebig nahe an einer Gleichgewichtslage, d. h. an einem wahrscheinlichen Zustande sich befindet. Dann kann man durchaus nicht sicher sein — weil die Differenz der Wahrscheinlichkeiten nurmehr noch sehr klein ist —, daß das System immer oder auch nur in der Mehrzahl der Fälle wirklich zum wahrscheinlichen Zustande übergeht: vielmehr wird man oft beobachten können, daß das System sogar zu Zuständen übergeht, die in geringem Maße weniger wahrscheinlich sind. Man wird mit andern Worten in der Nähe der Gleichgewichtslage unregelmäßige Schwankungen um dieselbe zu erwarten haben.

Die Beobachtung dieser im Gegensatz zur klassischen Thermodynamik erliegenden Schwankungen ist demnach ein Beweis für die Richtigkeit der klassischen Annahmen. Im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte ist eine Fülle von Material dafür beigebracht worden, wovon wir einige Beispiele (die sog. Brownsche Molekülbewegung, die Konzentrationschwankungen von Lösungen und Gasen usw.) im nächsten Kapitel etwas näher besprechen wollen. Die hier vertretene Auffassung hat wesentlich die der Wissenschaft zu früh entrissene M. v. Smoluchowski durch seine Arbeiten begründet.

Hier wollen wir zum Schluß noch ein ganz ähnliches Modell der „*H-Kurve*“ betrachten, das von P. u. T. Ehrenfest¹⁾ herleitet und ge-

¹⁾ P. u. T. Ehrenfest, *Physikalische Zeitschrift*, 4, pag. 303, 1907.

ignet erscheint, die hier auftretenden Schwierigkeiten zu klären. Insbesondere erhält man einen Einblick in die Natur des H -Theorems und die Notwendigkeit des Auftretens von Schwankungen um die Gleichgewichtslage.

Auf zwei Urnen, eine schwarze und eine weiße, sei eine bestimmte gerade Anzahl N nummerierter Zettel verteilt, etwa x in der schwarzen, $N - x$ in der weißen Urne. Die Zahlen 1 bis N sind noch einmal als Nummern in einer Kanne vorhanden, und es wird in regelmäßigen Zeitabständen aus dieser eine Nummer gezogen und wieder zurückgelegt. Gleichzeitig wird der Zettel mit der gleichen Nummer aus der Urne, in der er sich befindet, in die andere Urne gelegt.

Es ist klar, daß der wahrscheinlichste Zustand der sein wird, daß in der schwarzen und weißen Urne gleich viele, nämlich $\frac{N}{2}$, Zettel sich befinden. Denn wenn die Anfangsverteilung wie oben durch die Annahme von x Zetteln in der schwarzen, $(N - x)$ in der weißen Urne bestimmt ist, so ist die Wahrscheinlichkeit, von den N Nummern in der Kanne eine Nummer zu ziehen, deren zugehöriger Zettel in der schwarzen Urne liegt, offenbar $\frac{x}{N}$, da x die Anzahl der gleichmäßigen günstigen Fälle (Komplementen), N die Gesamtzahl aller möglichen Fälle ist. Wir wollen eine solche Ziehung der Kanne lieber eine „schwarze“ Ziehung nennen. Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit einer „weißen“ Ziehung offenbar gleich $\frac{N-x}{N}$. Ist nun etwa $x > N - x$, so ist die relative Wahrscheinlichkeit $\frac{x}{N-x}$ statt schwarzen in einer weißen Ziehung größer als 1, also wird wahrscheinlich jetzt eine schwarze Ziehung erfolgen, d. h. ein Zettel wandert aus der schwarzen in die weiße Urne, so daß die Differenz zwischen beiden sich vermindert. Diese Tendenz besteht offenbar so lange, bis $x - (N - x) = 0$ geworden ist; da wird allerdings immer schwächer, je näher diese Differenz der Null kommt.

Wenn wir also mit einem sehr unwahrscheinlichen Anfangswert beginnen, etwa $x = N$ nehmen, d. h. wenn alle Zettel in der schwarzen Urne liegen, keine in der weißen, so muß bei der ersten Ziehung ein Zettel in die weiße Urne übergehen, weil die Wahrscheinlichkeit einer schwarzen Ziehung jetzt $\frac{N}{N} = 1$, d. h. Gewißheit, die einer weißen gleich $\frac{0}{N} = 0$, d. h. Unmöglichkeit, ist. Auch die nächste Ziehung wird höchstwahrscheinlich, wenn $N > 1$ ist, im selben Sinne verlaufen, d. h. im Sinne der Annäherung an den wahrscheinlichsten Zustand. Denn bei diesen ersten Ziehungen ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten einer schwarzen zu einer weißen Ziehung, nämlich $\frac{x}{N-x}$, außerordentlich groß gegen 1. Aber unmöglich ist es doch nicht, daß schon der zweite Zug im umgekehrten Sinne vor sich geht, denn die Wahrscheinlichkeit dafür ist zwar sehr klein, aber nicht genau gleich Null.

Je näher man dem völligen Ausgleich kommt, desto mehr nähern sich die Wahrscheinlichkeiten für eine schwere und eine weiße Ziehung einander, es besteht kein entscheidendes Übergewicht der einen über die andere mehr, und demgemäß hat der Ausfall der nächsten Ziehung durchaus Gleichgültigkeit. Sie kann im Sinne des Ausgleichs, aber mit fast ebenso großer Wahrscheinlichkeit entgegen dem Sinne desselben erfolgen.

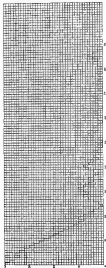
Konstruiert man also eine „Kurve“, indem man den absoluten⁷⁾ Wert der Differenz $|x - (N - x)| = |d|$ als Ordinate gegen die Zahl der Ziehungen (also im wesentlichen gegen die Zeit) als Abszisse aufträgt, so werden wir bei der vorangestellten sehr unvorteilhaften Aufangsvorteilung die Kurve fast ohne Schwankung nach unten laufen sehen; und in der Nähe von $|d| = 0$ werden Schwankungen auftreten. Der erste Teil des Prozesses erscheint einem „Metropiebeobachter“, wie wir es alle der Natur gegenüber sind, als irreversibel; erst in der Nähe der Gleichgewichtslage zeigen ihm die Schwankungen, daß es sich in Wirklichkeit um einen reversiblen Prozeß handelt.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß einmal wieder alle N Zettel in einer Urne liegen, ist zwar sehr klein, aber durchaus nicht Null. Und wenn man das Spiel lange genug betreibt, so muß schließlich dieser Fall auch eintreten, ganz in Übereinstimmung mit dem Poincaré-Bergman-Caratheodoryschen Satz von der Wiederkehr aller früheren Zustände. Allerdings gehört vielleicht eine Million oder eine Billion von Zügen dazu, um diesen Resultat zu erhalten.

In der Figur 79 ist ein dergleicher Versuch mit $N = 40$ wiedergegeben. Zu Anfang waren alle Zettel in der schwarzen Urne, d. h. $x = 40$.

Man erkennt, daß die ersten Züge in der Tat abwärts führen, dann tritt ein einmaliger Rückschlag ein, dem eine lange Zeit hindurch nur einseitige Abnahme folgt, d. h. starke Annäherung an den Ausgleich, noch einmal ein Rückschlag, und dann schließlich stetige Abnahme bis zu $|d| = 1$. Dieser Wert ist nach 34 Zügen erreicht worden; aber die beiden Rückschläge haben diesen Resultat in 20 Zügen erreicht werden lassen. Nunmehr beginnen die Schwankungen um die Nulllage, die hier als positiv ausfallen, weil wir den absoluten Betrag von d aufgetragen; sie sind, wie man sieht, ganz unregelmäßig; das sind die bei jedem Vorgange in der Nähe der Gleichgewichtslage zu erwartenden Schwankungen. Sie können, wie schon oben betont, bei hinreichender Fortsetzung jeden Betrag erreichen, doch ist in der Natur die dazugehörige Zeitsdauer unermesslich groß gegenüber der der menschlichen Beobachtung, weil wir es in der Natur mit so kleinen Zahlen N zu tun haben.

⁷⁾ Dadurch, daß wir den absoluten Wert von d auftragen, entsteht das Resultat, daß die in Fig. 79 auftretenden Schwankungen alle einseitig sind. Das ist mit Rücksicht auf die Beziehung zur Metropie getroffen, bei der jede Abweichung eine Abnahme hervorruft. Würden wir dagegen d selbst auftragen, so würden die Schwankungen der Fig. 79 tatsächlich in beiden Seiten der Nulllinie auftreten. Der Leser möge einen Versuch auch nach diesem letzteren Verfahren auftragen.



Die Kurve der Fig. 78 ist aber ein getreues Abbild der M-Kurve als Funktion der Zeit betrachtet; sie entspricht ihr auch darin, daß beide un stetige Funktionen der Zeit sind: sowohl die M-Kurve, als die in Fig. 70 dargestellte, sind sogenannte „Treppenfunktionen“, weil die Zahl der Mikado, wenn auch sehr groß, doch immer endlich ist. Die Differentialquotienten besitzen also nur die Werte $+\infty$, 0, $-\infty$. Was im Vorhergehenden

durch $\frac{dM}{dt}$ bezeichnet wurde, was eigentlich ein echter Differentialquotient, als z. B. da ein echtes Differential war. Die mit $\frac{dM}{dt}$ bezeichnete Größe ist vielmehr ein Differenzenquotient, und das Übersehen dieses Umstandes hat zu manchen unrichtigen Einwürfen gegen das M-Theorem geführt.

Der klassische Stoßmechanik findet sein Analogon in dem Ausdruck für die relative Wahrscheinlichkeit $\frac{M}{M_0 - M}$ einer schweren unelastischen Stoßung; finden die Zeitungen immer mehr mit dem

Resultate statt, wie sie diesem Verhalten entsprechen, so hätte man eine dauernd einseitige Abnahme von $|d|$ bis zum vollständigen Ausgליche zu erwarten. Dieses zwingt die Annahme von der ausnahmslosen Gültigkeit des Stoßkoeffizienten im H-Theorem, die einseitige Abnahme von H mit der Zeit.

Wegen aller Details sei der Leser auf die sehr interessante Einteilung'stische Arbeit selbst verwiesen.⁷⁾

⁷⁾ Wie weiter sich mit diesen Fragen zu beschäftigen versucht, sei auf den ausgezeichneten Vortrag von P. und T. Ehrenfest über die „logarithmischen Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik“ im vierten Bande der *Konklupele der mathematischen Wissenschaften* aufmerksam gemacht. Wie selbst betont, ist verständlich, wie so die Auffassung dieser Probleme zusammenhängt.

Zehntes Kapitel. Statistische Mechanik.

101. Allgemeines Charakterisierung der Aufgabe und der Methode der statistischen Mechanik.

Die kinetische Theorie des Gases macht bei ihren Untersuchungen verhältnismäßig viele Annahmen über die Natur der Moleküle, über die zwischen ihnen wirkenden Kräfte usw. Z. B. haben wir das Äquipartitionstheorem in Nr. 96 nur unter der Annahme bewiesen — wie schon vorher abstrakte andere Resultate —, daß die Moleküle starrer Kugeln sind. Es liegt also das Bedürfnis nach einer Verallgemeinerung insofern vor, als es wünschenswert wäre, alle diejenigen Resultate unabhängig von speziellen Voraussetzungen der obigen Art zu gewinnen, die nur auf der allgemeinen mechanischen Natur des Systems beruhen.

In der Tat: Bei dem bisherigen Zustande konnten wir nicht sagen, ob z. B. das Äquipartitionstheorem an die Gültigkeit einer Voraussetzung über die Gestalt der Moleküle gebunden ist oder nicht, und das Gleiche gilt mehr oder weniger von fast allen bisherigen Resultaten. Die hier erledigte Aufgabe bildet den Inhalt der sogenannten „statistischen Mechanik“: Ihre einzige wesentliche Voraussetzung ist die, daß die betrachteten Systeme mechanische sind, also den allgemeinen Gleichungen der Dynamik gehorchen.

Die Methode der statistischen Mechanik werden wir am besten an einem statischen Beispiele erläutern. In Nr. 66 haben wir den Begriff des mittleren Geschwindigkeitsquadrates $\overline{v^2}$ eingeführt, und wir haben schon früher betont, daß dies ein sogenannter „Scharmittelwert“ ist, d. h. ein Mittelwert, gebildet über statistische Moleküle der Schar, d. h. das Gas. Bei dem in Nr. 81 besprochenen Clausius'schen Verfahren jedoch begegneten wir einem zeitlichen Mittelwerte über v^2 , den wir mit $\overline{v^2}$ bezeichneten, und wir haben schon damals diese Zuweisung (am Beispiel der lebendigen Kraft) zwischen beiden Arten von Mittelwerten konstatiert. Wenn die gesamte kinetische Energie L eines Gases kann einmal dargestellt werden vermöge des Scharmittels durch:

$$(1) \quad L = \frac{1}{2} N \mu \overline{v^2},$$

und andererseits vermöge des Zeitmittels durch:

$$(2) \quad L = \frac{1}{2} \sum \mu \overline{v'^2} = \frac{1}{2} \sum \mu \overline{v^2},$$

welcher offenbar die oben angedeutete Beziehung hergestellt wird. Denn die Gl. (3) kann auch geschrieben werden:

$$(4) \quad L = \frac{1}{2} \sum p \dot{q},$$

wobei jetzt in (2) und (3) die Summation über alle Moleküle des Systems zu verstehen ist. Also folgt durch Differentiation, wie schon bereits betont:

$$(4) \quad \sum \frac{p}{2} (\dot{q} - \dot{q}') = 0,$$

woraus sich weiter ergibt, daß der Zeithenittelwert der kinetischen Energie eines Moleküls $\frac{p}{2} \dot{q}$ gleich ist dem zeitlichen Mittelwerte desselben: $\frac{p}{2} \dot{q}'$.

Man hat also zwei Methoden vor sich, die Mittelwerte der kinetischen Energie zu bilden: einmal verfolgt man ein Molekül durch eine sehr lange Zeit hindurch und bildet das Zeitmittel nach der Formel:

$$(5) \quad \frac{p}{2} \dot{q}' = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{p}{2} \dot{q} dt,$$

Ein zweites Mal betrachtet man eine sehr große Zahl von Molekülen (das Gas) in einem bestimmten Zeitmomente und bildet — mit Hilfe der aus dem Maxwell'schen Verteilungsgesetze her bekannten Verteilungsfunktion φ — (siehe Gl. (45) des obigen Kapitels auf pag. 336):

$$(6) \quad \frac{p}{2} \dot{q} = \frac{\int \frac{p}{2} \dot{q} \varphi d\tau}{\int \varphi d\tau}.$$

Daß beide sich als gleich ergeben, ist beinahe selbstverständlich, sondern bereits hier offenbar auf folgendem:

Bei Betrachtung eines Gasmoleküls durch sehr lange Zeit τ hindurch nimmt dasselbe infolge der Zusammenstöße alle möglichen Geschwindigkeiten an, über deren Quadrat dann gemittelt wird; natürlich hängt der Mittelwert davon ab, wie häufig die einzelnen Geschwindigkeitswerte sind, die sich innerhalb der Zeit einstellen. Ebenso wird bei einer großen Zahl von Molekülen, die in einem Momente betrachtet werden, alle möglichen Geschwindigkeiten vorhanden, über deren Quadrat dann das Mittel gebildet wird. Und zwar wird dieses Zeithenittel dann dasselbe sein wie das Zeitmittel, wenn die zeitliche Verteilung der Geschwindigkeiten bei einem Moleküle dieselbe ist wie die räumliche Anordnung der gleichzeitig bei einer ganzen Schaar von Molekülen vorhandenen Geschwindigkeitswerte. Diese Bedingung muß in dem vorher besprochenen Falle erfüllt sein, und

²⁾ Genau genommen ist das Mittel der Linsen, das sich durch dieses Integral für $\tau \rightarrow \infty$ erhalten; die Wirkung dieses Grenzwertes ist aber stets vorhanden.

man kann auch nicht weitere einfache Beispiele angeben, in denen dies der Fall sein wird. Wenn z. B. festgesetzt ist, daß ein Reichtumsgrad bei 1000 sich wiederholenden Stellungen fünfmal auf der Null steht, so wird man es wahrscheinlich annehmen dürfen, daß bei einer Gesamtheit von 1000 Reichtum im Durchschnitt gerade in jedem Angabebilde 30 auf der Null stehen.¹⁾

Aber jedenfalls kann man den hier dargestellten Gedanken verfolgen — unter welchen Bedingungen, muß sich im Laufe der Untersuchung selbst zeigen, — und auf ihm — der Veranschaulichung zeitlicher Mittelwerte in einem System mit Schärfermitttelwerten einer gesamt gebildeten Gesamtheit von Systemen — beruht der methodische Apparat der statistischen Mechanik, die daher nach ihrem Namen genommen hat; es wird über alle Systeme einer Gesamtheit gleichermassen eine „Mittelheit“ aufgezogen, und diese statistischen Aussagen treten an Stelle der Wahrscheinlichkeitsaussagen bei einem System. In diesem Sinne statistische Beziehungen wurden zuerst von Boltzmann gelegentlich und von Maxwell systematisch angegeben (von letzterem rührt auch der Name für dieartige Untersuchungen her); es einem vollständigen System hat J. W. Gibbs die statistische Mechanik ausgebildet.²⁾

Wir wollen im folgenden einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der statistischen Mechanik geben, ohne natürlich im geringsten Vollständigkeit anstreben zu können. Auch können wir nicht alle Begründungen so streng gestalten, wie das wünschenswert wäre, sondern wir werden uns vielfach mit einem Plausibelmachen begnügen müssen.³⁾

In dem nächsten Kapiteln wollen wir zunächst einige mathematische Hilfsmittel aus der Mechanik zusammenstellen, die wir benötigen werden.

181. Die Hamiltonschen Gleichungen der Dynamik.⁴⁾

Ein mechanisches System kann im Sinne von Lagrange durch seine allgemeinen Koordinaten q , und seine allgemeinen Geschwindigkeiten

$$\dot{q} = \frac{dq}{dt}$$

¹⁾ Diese von E. Hertz herstehende Beispiel will ichgen aus dem Grunde wohl nicht ganz den Kern der Sache, weil 1000malige Bestätigen eines Fortschritts kaum als das zeitliche Mittel eines mechanischen Systems aufgefaßt werden kann.

²⁾ J. W. Gibbs, *Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik*, deutsch von E. Brücke, Leipzig 1902.

³⁾ Eine zusammenfassende und gleichzeitig kritische Darstellung findet man in dem Artikel von F. Hertz über statistische Mechanik im *Handbuch der Physik* von Fehér und Gutz, Bd. I, zweites Teil, ferner in dem oben genannten Enzyklopädiartikel von F. und E. Ehrenfest. Die neueste und vollständigste Darstellung rührt von A. Einstein her (*Enzyklopädie d. math. Wissenschaften*, 4, Art. 39: *Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie*).

⁴⁾ Eine Ableitung der Hamiltonschen Gleichungen befindet sich im I. Bande dieses Werkes in Nr. 55, pag. 157 ff. Daß der Leser alle Notwendige belehrend habe, sollen wir die Wiederholung einer Vorlesung vor.

charakterisiert werden, und es gelten die sogenannten Lagrange'schen Gleichungen zweiter Art (siehe Bd. I, pag. 558 ff.). Bezeichnen L und Φ kinetische und potentielle Energie des Systems, so ist:

$$(7) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial q_k} - \frac{\partial L}{\partial q_k} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots).$$

In diesen Gleichungen ist Φ eine Funktion der q_k allein, L eine Funktion der q_k und \dot{q}_k , und zwar eine homogene quadratische Form in den \dot{q}_k , deren Koeffizienten Funktionen der q_k sind. Insbesondere ist nach dem Eulerschen Theorem über homogene Funktionen:

$$(8) \quad \sum_k \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k = 2L.$$

Da Φ von den \dot{q}_k nicht abhängt, kann statt (7) und (8) auch geschrieben werden:

$$(9) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial (2L - \Phi)}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial (2L - \Phi)}{\partial q_k} = 0$$

und

$$(10) \quad \sum_k \frac{\partial (2L - \Phi)}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k = 2L.$$

Die Differenz

$$(11) \quad L - \Phi = H^*)$$

wird als das „kinetische Potential“ oder als die „Lagrangische Funktion“ bezeichnet. Mit ihr gestalten die Gl. (9) und (10) die Gestalt:

$$(12) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial H}{\partial q_k} = 0,$$

$$(13) \quad \sum_k \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k = \sum_k \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k = 2L.$$

Da L in den \dot{q}_k homogen und quadratisch ist, sind die Ausdrücke

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_k}$$

lineare homogene Funktionen der \dot{q}_k , die man als die „allgemeinen Impulse“ p_k bezeichnet:

$$(14) \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_k} = p_k.$$

Wird in kartesischen Koordinaten der Ausdruck $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}$ direkt mit dem gewöhnlichen Impuls (Masse \times Geschwindigkeit) identisch ist. Mit Einführung der Impulse kann die Lagrange'sche Gleichung geschrieben werden:

$$(15) \quad \frac{dp_k}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

*) Man verwechselt mit der Boltzmann'schen H -Funktion ist wohl nicht zu befechten.

Wir wollen nun aus diesen Formeln das neue Gesicht der dynamischen Gleichungen herleiten, die von größtem Nutzen für alle Betrachtungen der statischen Mechanik sich erweisen wird.

Bilden wir zu diesem Zwecke die Variation der Lagrangeschen Funktion H , so ergibt sich, da H sowohl von den q_k als auch von den \dot{q}_k abhängt:

$$\delta H = \sum_k \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_k} \delta \dot{q}_k + \sum_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \delta q_k,$$

oder, unter Berücksichtigung der Gl. (14) und (15):

$$(16) \quad \delta H = \sum_k A_k \delta q_k + \sum_k P_k \delta p_k.$$

Bildet man ferner die Variation des Ausdrucks $\sum_k p_k \dot{q}_k$, so hat man:

$$\delta \sum_k p_k \dot{q}_k = \sum_k p_k \delta \dot{q}_k + \sum_k \dot{q}_k \delta p_k,$$

was für das in (16) vorkommende Term $\sum_k p_k \delta \dot{q}_k$ ergibt:

$$(17) \quad \sum_k p_k \delta \dot{q}_k = \delta \left(\sum_k p_k \dot{q}_k \right) - \sum_k \dot{q}_k \delta p_k.$$

Setzt man dies in (16) ein, so folgt weiter:

$$\delta H = \sum_k A_k \delta q_k + \delta \left(\sum_k p_k \dot{q}_k \right) - \sum_k \dot{q}_k \delta p_k,$$

oder, andern geordnet:

$$(18) \quad \delta \left(H - \sum_k p_k \dot{q}_k \right) = \sum_k A_k \delta q_k - \sum_k \dot{q}_k \delta p_k.$$

Der Ausdruck $\left(H - \sum_k p_k \dot{q}_k \right)$ hat nun eine wichtige physikalische Bedeutung. Denn $\sum_k p_k \dot{q}_k$ ist nach Gl. (14) gleich $\sum_k \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_k} \dot{q}_k$ und nach Gl. (15) gleich \dot{L} , so daß wir für $\left(H - \sum_k p_k \dot{q}_k \right)$ den Wert $\left(H - \dot{L} \right)$ erhalten. Da aber H nach Gl. (11) gleich $(L - \Phi)$ ist, so folgt schließlich

$$(19) \quad H - \sum_k p_k \dot{q}_k = L - \Phi - \dot{L} = -(L + \Phi) = -U,$$

wenn U die Gesamtenergie bedeutet. Also geht (18) über in:

$$(20) \quad \delta U = - \sum_k A_k \delta q_k + \sum_k \dot{q}_k \delta p_k.$$

Denken wir uns nun U als Funktion der q_k und p_k (statt wie bisher als Funktionen der q_k und \dot{q}_k) angegeben, was mittels der Gl. (14) möglich ist, so ist offenbar:

$$\delta U = \sum_k \frac{\partial U}{\partial p_k} \delta p_k + \sum_k \frac{\partial U}{\partial q_k} \delta q_k,$$

also besteht nach (20) die Gleichung:

$$\sum_k \frac{\partial U}{\partial p_k} \delta p_k + \sum_k \frac{\partial U}{\partial q_k} \delta q_k = \sum_k \dot{q}_k \delta p_k - \sum_k A_k \delta q_k,$$

die bei der gewöhnlichen Unabhängigkeit der Größen δp_k und δq_k voneinander vorzutreten kann, wenn beide und nicht die Koeffizienten jedes δp_k und δq_k einander gleich sind. Also muß sein:

$$(31) \quad \begin{cases} \frac{\delta H}{\delta t} = -\frac{\partial H}{\partial t_k} \\ \frac{\delta H}{\delta t} = +\frac{\partial H}{\partial t_k} \end{cases} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

Diese Form der dynamischen Gleichungen hat E. W. Hamilton zuerst angegeben; sie stellen ein System von bewundernswürdiger Einfachheit und Symmetrie dar, das sich bei allen späteren Untersuchungen in den Händen von Boltzmann, Maxwell und Gibbs bewährt hat. Die Variablen p_k und q_k heißen „kanonische Variablen“, weil die Wahl derselben große Vorteile vor der bisherigen Wahl q_k und \dot{q}_k hat; deshalb heißen auch die Gl. (31) die „kanonischen Gleichungen“ der Dynamik. Worin die Vorteile der kanonischen Variablen für uns bestehen, wird sich im Laufe der weiteren Untersuchung klar zeigen.

Die physikalische Bedeutung der kanonischen Gleichungen wollen wir an einem ganz einfachen Beispiele klar machen. Es sei in kartesischen Koordinaten:

$$L = \frac{m}{2} \dot{x}^2, \quad \Phi = \Phi(x).$$

Dann ist $p = m \dot{x}$, $q = x$, also weiter offenbar:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial \Phi}{\partial x}.$$

Also nach der ersten Gl. (31):

$$\frac{d}{dt} (m \dot{x}) = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}.$$

Das ist aber die Newtonsche Bewegungsgleichung der Mechanik, da $-\frac{\partial \Phi}{\partial x}$ die wirkende Kraft bedeutet. Ferner ist $\frac{\partial H}{\partial p} = \dot{x}$, was mit der zweiten Gl. (31) übereinstimmt, da q_k auch gleich \dot{q} ist. Die zweite Gl. (31) liefert also die Impulse, während die erste die eigentlichen Bewegungsgleichungen liefert.

166. Phasenraum, Phasenpunkt, Phasenkurve, Liouville'scher Satz.

Wir wollen ein System von N Molekülen betrachten, deren jedes f Freiheitsgrade besitzen möge. Das System besitzt dann im ganzen $N \cdot f$ Freiheitsgrade, und der zeitliche Ablauf der Bewegung ist durch die $2N \cdot f$ Hamiltonschen Gl. (31) bestimmt, wenn auch die Anfangsbedingungen, d. h. die $N \cdot f$ Werte q_k (die Anfangslage) und die $N \cdot f$ Werte p_k (die Anfangsgeschwindigkeiten bzw. Anfangsimpulse) gegeben sind. Die Hamiltonschen Gleichungen bestimmen q_k und p_k als Funktionen der Zeit t . Man nennt das kollektive der Größen $\{q_k, p_k\}$ nach Gibbs die „Phase“ des Systems zur Zeit t . Denken wir uns die $2N \cdot f$ Größen q_k

und die $3R$ -Größen p_i als kartesische Koordinaten des $2R$ -dimensionalen Phasenraums, so wird der jeweilige Zustand des ganzen Systems durch einen Punkt mit den Koordinaten $p_i, q_i (i = 1, 2, \dots, 3R)$ dargestellt. Dieser $2R$ -dimensionale Raum nennt man den „Phasenraum“; wir erkennen, daß der gewöhnliche „Lageraum“ und der im vorigen Kapitel mehrfach benutzte „Geschwindigkeitsraum“ spezielle Fälle dieses allgemeinen Phasenraums sind. Dem im System darzustellenden Punkt (p_i, q_i) nennt man den „abbildenden Punkt“, den „Phasenbildpunkt“ oder kurz den „Phasenpunkt“. Im Laufe der Zeit wandert der Phasenpunkt im Phasenraum und beschreibt eine eindimensionale Kurve, die als „Phasenbahn“ bezeichnet wird. Sie stellt die zeitlichen Veränderungen des Systems geometrisch dar und ist in diesem Sinne eine Veranschaulichung des Begriffs der „Bahnkurve“, wie der Phasenraum eine Veranschaulichung des gewöhnlichen Lagersraums ist.

Wir können auch den Begriff der „Phasengeschwindigkeit“ einführen. Denn die Phasenbahn wird ja durchlaufen, indem sich die Koordinaten q_i, p_i zeitlich ändern; also können wir offenbar die Größen \dot{q}_i, \dot{p}_i als die Komponenten der Geschwindigkeit im Phasenraum betrachten, die wir kurz als „Phasengeschwindigkeit“ bezeichnen; sie ist ein $2R$ -dimensionaler Vektor mit den bezeichneten $2R$ Komponenten.

Da die Energie des Systems konstant ist, so relativiert das Energieintegral:

$$(32) \quad L + \Phi = U(p_i, q_i) = \text{Const.},$$

und das ist eine Relation zwischen den Koordinaten p_i und q_i ; das bedeutet aber, geometrisch gesprochen, eine $(2R - 1)$ -dimensionale Fläche im Phasenraum, die wir als Energielfläche, oder genauer als Energietypertfläche bezeichnen. Auf ihr muß die Phasenbahn ihrer ganzen Ausdehnung nach liegen. Die Phasenbahn hat folgende wichtige Eigenschaft: Da durch die Hamiltonschen Gleichungen der zeitliche Ablauf vollkommen eindeutig bestimmt ist, so kann durch einen Punkt des Phasenraums nur eine Phasenbahn hindurchgehen, und insbesondere kann eine Phasenbahn sich nicht selbst durchschneiden, da dann eine Zweideutigkeit im Fortschreiten vom Schnittpunkte aus entstehen würde.

Wir wollen uns nun nicht nur ein System, sondern eine sehr große Anzahl von identischen Systemen denken, die sich nur durch die Anfangsbedingungen (q_i^0, p_i^0) unterscheiden. Jedem dieser Systeme entspricht dann ein Phasenpunkt; jeder dieser Phasenpunkte beschreibt eine auf der zugrundeliegenden Energielfläche liegende Phasenbahn. Es ist hierbei noch hervorzuheben, daß alle die betrachteten Systeme die gleiche Energie besitzen, d. h. daß alle Phasenpunkte auf derselben Energielfläche liegen; vielmehr wollen wir zunächst alle möglichen Energiewerte, die ja durch die Anfangsbedingungen (q_i^0, p_i^0) zeitlich bestimmt

sind, bedeutet, so daß der ganze Phasenraum (bzw. ein gewisser Teil desselben) von Phasepunkten sehr dicht besetzt ist. Im besonderen werden wir häufig später solche spezifisch gewählte Systemklassen betrachten, die alle die nämliche Energie besitzen, deren Phasepunkte also alle ihre Phasenbahn auf der nämlichen Energiefläche beschreiben. Insoweit jedoch wollen wir, wie gesagt, allgemeinere annehmen, die Systeme seien nämlich über den Phasenraum bzw. bestimmte Teile desselben verteilt, und nicht nur auf eine bestimmte Energiefläche beschränkt.

Dann können wir die Gesamtheit der Phasepunkte — was nur ihre Anzahl, d. h. die Anzahl der Systeme groß genug gewählt wird — mit beliebiger Annäherung als eine kontinuierliche Flüssigkeit betrachten, die sich im Phasenraum gemäß dem Hamiltonschen Gl. (21) bewegt.

Teilen wir den Phasenraum in Volumenelemente

$$(22) \quad d\tau = dq_1 \dots dq_{2r} dp_1 \dots dp_{2r}$$

ein, so wollen wir annehmen, daß auch jedes dieser Volumenelemente noch eine sehr große Zahl von Phasepunkten enthält, so daß wir die Anzahl der Phasepunkte in einem solchen Volumenelement proportional der Größe dieses Volumenelementes setzen können:

$$(23) \quad \text{Anzahl der Phasepunkte in } d\tau: \nu(q_1, q_2) \cdot d\tau.$$

Dabei ist der Proportionalitätsfaktor ν natürlich eine Funktion der Koordinaten q_1, q_2 , weshalb wir die Argumente beigefügt haben, und gibt die Zahl der Phasepunkte in der „Volumeneinheit“ des Phasenraumes an, weshalb die Bezeichnung „Dichte“ oder „Phasendichte“ angebracht erscheint.

Wir wollen nun ein solches Volumenelement $d\tau_1$ irgendwo zur Zeit t_1 abgrenzen und dasselbe verfolgen, während es sich durch den Phasenraum hindurchbewegt. Die Phasepunkte, die zur Zeit t_1 in diesem Volumenelement lagen, bleiben dauernd in demselben, während das Element selbst sich natürlich inforniert und an andere Stellen des Phasenraumes rückt. Dieses Volumenelement besteht also stets aus denselben Phasepunkten. Nennen wir die Dichte zur Zeit t_1 entsprechend ν_1 , und bezeichnen wir alle Größen zur Zeit t_1 mit dem Index 1, so haben wir offenbar die Gleichung:

$$(24) \quad \nu_1 d\tau_1 = \nu_2 d\tau_2.$$

Das eben ausdrückt, daß die Zahl der Phasepunkte in diesem Volumenelement, während es den Phasenraum durchläuft, sich nicht ändert. Das ist ganz genau so wie in der üblichen Hydrodynamik.

Diesen Sachverhalt können wir aber — ebenfalls genau wie in der dreidimensionalen Hydrodynamik — noch in einer anderen Weise formulieren, indem wir zum Ausdruck bringen, daß die Anzahl der Phasepunkte in einem bestimmten Volumenelemente sich dauernd durch zeitliche Änderung der Dichte ν , andererseits durch „Einkerbung“ neuer

Flächenelemente in das Volumenelement durch seine Seitenflächen addieren kann, und daß diese beiden Änderungen einander gleich sind. Die resultierende Änderung der Dichte bei konstanten Koordinaten p_1, q_1 pro Sekunde ist offenbar $\frac{dv}{dt}$, also die davon hervorgebrachte Änderung der Zahl der Flächenelemente im Volumenelement $\Delta\tau$ gleich

$$(56) \quad \frac{\partial n}{\partial t} \Delta\tau.$$

Andererseits ist, wenn wir je zwei einander gegenüberliegende Seitenflächen des Volumenelementes betrachten, z. B. diejenigen, die um das Stück dq_1 voneinander stehen und die je eine den Flächeninhalt

$$d p_1 \dots d q_n, d p_1 \dots d p_n = \frac{d\tau}{2q_1}$$

besitzen, die Einströmung pro Sekunde durch die erste dieser Seitenflächen, die in der Ebene $q_1 = q_1$ liegt:

$$(57) \quad + v_1 \frac{d\tau}{2q_1},$$

da v_1 diejenige Komponente der Flächengeschwindigkeit ist, die senkrecht zu dieser Flächenelemente steht und die Richtung von q_1 ins Innere des Volumenelementes weist. Ebenso ist für das im Abstände dq_1 gegenüberliegende Flächenelement von derselben Größe, da hier die Strömungsrichtung nach außen weist, die Einströmung pro Sekunde:

$$- (v_1)_{q_1 + dq_1} \frac{d\tau}{2q_1},$$

oder, wenn man nach Taylor entwickelt und hierin den linearen Glied abspricht:

$$(58) \quad - \left[v_1 + \frac{\partial}{\partial q_1} (v_1 dq_1) \right] \frac{d\tau}{2q_1},$$

also ist die Einströmung durch diese beiden Seitenflächen nach (57) und (58):

$$(59) \quad - \frac{\partial}{\partial q_1} (v_1 dq_1) d\tau.$$

Diese Betrachtung gilt nun für alle Paare einander gegenüberliegender Flächen des Volumenelementes $\Delta\tau$; wir erhalten also die gesamte Einströmung durch Summation des Ausdrucks (59) über alle Koordinaten p_n und q_n nämlich:

$$(60) \quad - \left\{ \sum_i \frac{\partial (v_i dq_i)}{\partial q_i} + \sum_i \frac{\partial (v_i dq_i)}{\partial p_i} \right\} \Delta\tau.$$

Bringen wir nun Ausdruck, daß (56) und (60) miteinander identisch sind, so haben wir die Gleichung:

$$(61) \quad \frac{dv}{dt} + \sum_i \frac{\partial (v_i dq_i)}{\partial q_i} + \sum_i \frac{\partial (v_i dq_i)}{\partial p_i} = 0.$$

die das genaue Analogon zur hydrodynamischen Kontinuitätsgleichung in der Eulerschen Form¹⁾ darstellt. Diese Gleichung kann anders geschrieben werden, indem man die Differentiation ausführt:

$$(32) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \left[\sum_i \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \sum_i \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right] + \sum_i \left[v_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + v_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right] = 0.$$

Führt man das erste und dritte Glied zusammen, so ist

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} + \dots + \frac{\partial \rho}{\partial x_{n_i}} \frac{dx_{n_i}}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} + \dots + \frac{\partial \rho}{\partial x_{n_i}} \frac{dx_{n_i}}{dt}$$

der sogenannte „totale“ Differentialquotient von ρ nach t , oder, wie wir uns in der Hydrodynamik ausdrücken, da die Differentiation sich auf dasselbe substantielle Teilchen bezieht, der „substantielle Differentialquotient“, den wir durch $\frac{D\rho}{Dt}$ bezeichnen. Also läßt sich die Kontinuitätsgleichung schreiben:

$$(33) \quad \frac{D\rho}{Dt} + \rho \left[\sum_i \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \sum_i \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right] = 0.$$

Diese Gleichung deckt sich vollständig mit der Gl. (30) und stellt nur eine andere Formulierung desselben, keine neue Aussage von. In einer ganz neuen Folgerung gelangen wir indessen, wenn wir jetzt die Hamiltonschen dynamischen Gleichungen, die bisher nicht benutzt wurden, heranziehen. Auf Grund derselben ist nämlich die geschweifte Klammer gleich Null; denn wird die erste der Hamiltonschen Gl. (25) nach p_i , die zweite nach q_i partiell differenziert, so folgt:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = - \frac{p_i V}{T p_i T_{p_i}},$$

und

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = + \frac{p_i V}{T p_i T_{q_i}}.$$

Also durch Addition:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{\partial H}{\partial q_i} = 0,$$

und durch Summation über alle Werte des Index i :

$$(34) \quad \sum_i \left[\frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = 0.$$

Wenn unsere Behauptung bewiesen ist.

Gl. (34) ist das 3 N F-dimensionale Analogon zur sogenannten „Inkompressibilitätsbedingung“ der gewöhnlichen Hydrodynamik (vgl. Bd. I, pag. 791). Wir können also sagen, daß die Gesamtheit der Phasenpunkte im Phasenraum sich verhält wie die Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit.

¹⁾ Siehe Bd. I, pag. 791.

Aus (33) und (34) folgt sofort:

$$(35) \quad \frac{d\sigma}{dt} = 0,$$

d. h. σ selbst ist, wenn man ein Volumenelement, d. h. denselben Teilchen, auf ihrer Piste nachverfolgt, konstant. Oder auch, in der Schreibweise der Gl. (30):

$$(36) \quad v_1 = v_2.$$

Es folgt also durch Kombination mit (33) das wichtige Ergebnis:

$$(37) \quad d\tau_1 = d\tau_2.$$

Diese Gleichung stellt einen Hinweis, über (35) hinausgehendes dar und bildet den Inhalt des Liouvilleschen Satzes.

In Worten bringt diese Ergebnis folgendes: Die Teilchen, welche zur Zeit t_1 in einem bestimmten Volumenelement $d\tau_1$ liegen, erfüllen auf Grund der dynamischen Gleichungen zu jeder anderen Zeit t_2 ein volumengleiches Element $d\tau_2$ des Phasenraumes.

Einen speziellen Fall dieses Satzes haben wir schon in Nr. 96 (Gl. 37) des vorigen Kapitels auf pag. 475 bewiesen, und zwar dort auf Grund der Boltzmanns, d. h. eines speziellen Falles der dynamischen Gleichungen.

Um einen möglichen Irrtum zu vermeiden, sei ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß durch den Liouvilleschen Satz keineswegs behauptet wird, daß $d\tau_1$ und $d\tau_2$ keine Gestaltänderung erleiden; das kann sehr wohl der Fall sein und ist auch im allgemeinen der Fall; aber das Volumen bleibt bei der Strömung des Phasenpunktes durch den Phasenraum erhalten.

Wir wollen hier sofort ein einfaches, von Bryan (1885) hergeleitetes Beispiel geben. Betrachten wir das eindimensionale Problem des freien Falles, oder allgemeiner ausgedrückt, eine Bewegung mit konstanter Beschleunigung a . Dabei sind $q = x$ und $p = \dot{x}$ durch die bekannten Gleichungen gegeben:

$$(38) \quad \begin{cases} q = \frac{1}{2} a t^2 + \frac{p_0}{\mu} t + q_0, \\ p = \mu a t + p_0. \end{cases}$$

Die Anfangswerte von Impuls und Lage sind gegeben durch p_0 und q_0 ; μ bedeutet die Masse des beschleunigten Teilchens.

Wir wollen vier derartige „Systeme“ betrachten, mit etwas verschiedenen Anfangsbedingungen:

Und zwar sei die Anfangslage im Phasenraum bestimmt

$$(39) \quad \begin{cases} \text{für das 1. System durch die Werte } p_0, q_0; \\ \text{„ „ „ „ „ „ „ } p_0 + d p_0, q_0; \\ \text{„ „ „ „ „ „ „ } p_0, q_0 + d q_0; \\ \text{„ „ „ „ „ „ „ } p_0 + d p_0, q_0 + d q_0. \end{cases}$$

Das Phasennetz degeneriert, da das Problem *eindimensional* ist, hier in die zweidimensionale q - p -Ebene, und das oben erzählte eine geometrische Veranschaulichung im gewöhnlichen Räume, während schon ein zweidimensionales Problem auf einem vierdimensionalen Phasennetz beruht. In Fig. 71 sind in der Phasenebene q - p die vier Punkte nach (38) zur Zeit $t = 0$ eingezeichnet.

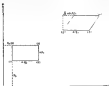


Fig. 71.

Wo befinden sich die vier Punkte, die zur Zeit $t = 0$ das „Volumenelement“ $\Delta q_0 = \Delta p_0 \Delta q_0$, d. h. das in der Fig. 71 gezeichnete rechteckige Parallelogramm (1, 2, 3, 4) bestimmen, zur Zeit t ?

Darauf geben die dynamischen Gleichungen, hier in der speziellen Form (38), in Verbindung mit den Anfangsbedingungen (39) Antwort. Zur Zeit t befindet sich:

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{das 1. System an der Stelle:} \quad \begin{cases} p_1 = p_0 t + p_0, \\ q_1 = \frac{1}{2} \omega^2 t^2 + \frac{p_0}{\mu} t + q_0; \end{cases} \\ \text{das 2. System an der Stelle:} \quad \begin{cases} p_2 = p_0 t + (p_0 + \Delta p_0), \\ q_2 = \frac{1}{2} \omega^2 t^2 + \frac{p_0 + \Delta p_0}{\mu} t + q_0; \end{cases} \\ \text{das 3. System an der Stelle:} \quad \begin{cases} p_3 = p_0 t + p_0, \\ q_3 = \frac{1}{2} \omega^2 t^2 + \frac{p_0}{\mu} t + (q_0 + \Delta q_0); \end{cases} \\ \text{das 4. System an der Stelle:} \quad \begin{cases} p_4 = p_0 t + (p_0 + \Delta p_0), \\ q_4 = \frac{1}{2} \omega^2 t^2 + \frac{p_0 + \Delta p_0}{\mu} t + (q_0 + \Delta q_0). \end{cases} \end{array} \right.$$

Das erste System ist also, verglichen mit seiner Lage für $t = 0$, zu größeren Werten von p und q vorgeschoben, befindet sich also etwa an

der Stelle (1) in der Fig. 71. Das zweite System befindet sich, verglichen mit dem ersten, an einer Stelle (2) der Phaseebene, die nach (40) um den Stück $d\gamma_1$ höher liegt und um den Stück $\frac{dH_1}{\omega}$ weiter nach rechts gerückt ist. Der Punkt (3) befindet sich auf derselben Höhe wie (1), aber um den Stück $d\gamma_2$ nach rechts gerückt, und (4) endlich liegt auf derselben Höhe wie (2), aber ebenfalls um $d\gamma_2$ nach rechts gerückt. Das schiefwinklige Parallelogramm (1, 2, 3, 4) hat also also im Phasenraum verschoben und in das schiefwinklige Parallelogramm (1', 2', 3', 4') überführt. Aber beide sind, wie man an der Figur leicht erkennt, inhaltsgleich.

Man erkennt, daß mit wachsender Zeit das Parallelogramm immer schiefwinkliger wird — die eine Diagonale wird immer größer — aber die Vollständigkeit bleibt stets erhalten, wie es der Liouvillesche Satz verlangt.

Für die statistische Mechanik besitzt die Bedeutung des Liouvilleschen Satzes in folgendem: Wir haben bereits früher im gewöhnlichen Lagerraum die Aprioriwahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül im Volumenelement dV liegt, diesem Volumenelement proportional gesetzt. Ganz analog werden wir später die Aprioriwahrscheinlichkeit dafür, daß ein System im Phasenraum im Volumenelement $d\Gamma$ liegt, diesem proportional setzen. Das ist deshalb möglich, weil die so definierte Wahrscheinlichkeit des Zustandes nach dem Liouvilleschen Satz sich selbst nicht ändert. Das ist in der Tat die Voraussetzung für diese Definition. Denn Zustände, die notwendig (d. h. gemäß den dynamischen Gleichungen) auseinander folgen, müssen gleiche Aprioriwahrscheinlichkeit besitzen. Würde der Liouvillesche Satz nicht gelten, so wäre die obige Wahrscheinlichkeitsdefinition unmöglich.

Bereits an dieser Stelle zeigt sich die Bedeutung der Wahl der kanonischen Variablen p und q an Stelle von q und \dot{q} . Denn der Liouvillesche Satz gilt nur für den durch die q und p gebildeten Phasenraum, im allgemeinen aber nicht für den $q\dot{q}$ -Raum. Nur falls — wie z. B. bei kartesischen Koordinaten, \dot{q} direkt proportional p ist, gilt der Liouvillesche Satz auch im $q\dot{q}$ -Raum, also z. B. im Geschwindigkeitsraum der letzten Kapitel.

Die obigen Betrachtungen bedürfen einer Ergänzung für den bisher ausgesprochenen speziellen Fall, daß wir nur Systeme mit derselben Energie betrachten, daß also die Phasepunkte alle auf derselben Energiefäche liegen. Für das Folgende wollen wir noch speziell voraussetzen, daß die Energiefäche ganz im Endlichen des Phasenraumes liegt; die Werte p, q können also nicht über gewisse Grenzen hinauswachsen. Die hier zu beantwortende Frage ist die: Wie lautet der Liouvillesche Satz für Flächenelemente?

Betrachten wir zur Zeit t_1 ein Flächenelement dA_1 , die „Flächendichte“ in demselben sei σ_1 , also die Zahl der Phasepunkte in dA_1

gleich $a_1 \Delta S_1$. Zu einer späteren Zeit t_2 sei ΔS_1 in ΔS_2 , a_1 in a_2 übergegangen. Da ΔS_2 die nämlichen Phasengrenze umschließt wie ΔS_1 , so gilt zunächst die (25) analoge Gleichung:

$$(47) \quad a_2 \Delta S_2 = a_2 \Delta S_1.$$

Man konnte nun bei nachfolgender Prüfung meinen, es müsse hier auch $\Delta S_1 = \Delta S_2$ gelten; das ist jedoch keineswegs der Fall. Wir erhalten das richtige Ergebnis, indem wir diesen Fall auf den vorher betrachteten zurückführen.



Fig. 12.

Es ist in Fig. 12 ein Stück unserer Energielfläche mit dem Werte U_0 gezeichnet, auf der nunmehr oben besetzten Flächenelemente $AB = \Delta S_1$ und $CD = \Delta S_2$ liegen. Ferner ist in der Figur noch eine benachbarte Energielfläche mit dem Werte $(U_0 + \Delta U_0)$ eingezeichnet. Nehme ich nun gegenüber $AB = \Delta S_1$ auf der Energielfläche $(U_0 + \Delta U_0)$ ein Element $A'B' = \Delta S_1'$ an, so entsteht durch Verbindung von A mit A' und von B mit B' das Viereckselement $AB A'B'$, und dieses geht nach dem Liouville'schen Satze (37) zur Zeit t_2 in ein gleich großes $CD C'D'$ über, wenn $C'D' = \Delta S_2'$ dasjenige ΔS_2 gegenüberliegende Flächenelement auf $(U_0 + \Delta U_0)$ ist, das zur Zeit t_2 aus dem Element $A'B' = \Delta S_1'$ hervorgeht. Berechnen wir nun den unendlichen Abstand der beiden Energielflächen an der Stelle des Elementes ΔS_1 mit da_1 , an der Stelle ΔS_2 mit da_2 , so ist der Inhalt beider Viereckselemente bzw. $\Delta S_1 \cdot da_1$ und $\Delta S_2 \cdot da_2$, und diese sind nach dem Liouville'schen Satze einander gleich; also:

$$\Delta S_1 \cdot da_1 = \Delta S_2 \cdot da_2$$

oder, wenn man durch ΔU dividiert:

$$(48) \quad \frac{\frac{\Delta S_1}{\left(\frac{\partial U}{\partial a_1}\right)_{t_1}}}{\left(\frac{\partial U}{\partial a_1}\right)_{t_1}} = \frac{\frac{\Delta S_2}{\left(\frac{\partial U}{\partial a_2}\right)_{t_2}}}{\left(\frac{\partial U}{\partial a_2}\right)_{t_2}},$$

wobei das geschweifte Klammerchen $\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{t_i}$ steht. Man kann es noch etwas anders schreiben, indem man beachtet, daß $\frac{\partial U}{\partial a_i}$ gleich dem absoluten Betrage des $2N$ -dimensionalen Gradienten der Funktion U ist, d. h. daß

$$(43) \quad \frac{\partial U}{\partial x} = + \sqrt{\left(\frac{\partial U}{\partial x_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial x_{n-1}}\right)^2} + \left(\frac{\partial U}{\partial x_n}\right) + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial x_{2n-1}}\right) = |\text{grad } U|$$

ist; also kann (43) geschrieben werden:

$$(44) \quad \frac{\partial U}{|\text{grad } U|_n} = \frac{\partial U}{|\text{grad } U|_1}.$$

Da nach (42) $\alpha_1 dU_1 = \alpha_2 dU_2$ ist, so folgt für die Flächenelemente die Gleichung:

$$(45) \quad \alpha_1 |\text{grad } U|_1 = \alpha_2 |\text{grad } U|_2,$$

während im räumlichen Falle einfach $\alpha_1 = \alpha_2$ sich ergibt.

Der Grund für die Komplikation liegt offenbar darin, daß der Abstand der beiden benachbarten Energieflächen im allgemeinen nicht konstant ist, sondern variiert. In dem speziellen Falle, daß α konstant ist (wenn z. B. die Energiefläche eine $(2N-1)$ -dimensionale Kugelfläche ist), würde aus (44) und (45) der Gradient sich herausheben, also das räumliche einfache Ergebnis folgen, wie im räumlichen Falle.

Für die hier abgeleitete Modifikation (44) des Liouville'schen Satzes wollen wir noch ein einfaches Beispiel geben, das wir durch eine leichte Abänderung des vorher behandelten Bryan'schen Beispiels gewinnen.

Wir legen wieder die Gleichungen (38) des freien Falles zugrunde, betrachten aber jetzt nur „Systeme“, die auf der räumlichen Energiefläche liegen. Nach (38) ist die Energiegleichung offenbar:

$$U = \frac{1}{2} p^2 - \mu a q = U_1$$

in einem anderen Schreibweise:

$$(46) \quad p^2 = 2\mu^2 a q + 2\mu U_1.$$

Die „Energiefläche“ fällt hier — wie in jedem eindimensionalen Falle — mit der Phasenbahn zusammen; Gl. (46) stellt offenbar eine



Fig. 12.

Parabel dar, die in Fig. 12 gezeichnet ist. In der Figur ist gleichzeitig noch eine zweite Parabel mit einem etwas größeren U -Werte gleich $(U_1 + dU_1)$ eingetragen, wozu wir noch zurückkommen. Das „Flächenelement“ dS degeneriert hier in ein Linienelement der Parabel U_1 ; wir wollen ein solches in der Figur markieren: der Punkt (1) und der Punkt (2) desselben entsprechen zwei „Systemen“ nach (38), wobei die Anfangs-

bedingungen so gewählt sein müssen, daß die Energiegleichung erfüllt ist. Nennen wir die Anfangswerte der beiden Systeme etwa (p_1, q_1)

und $(q_2 + \Delta q_2, p_2 + \Delta p_2)$, so müssen Δq_2 und Δp_2 also entsprechend der folgenden Gleichung gewählt werden:

$$\frac{1}{2\mu} p_2^2 - p \cdot q_2 = \frac{1}{2\mu} (p_2 + \Delta p_2)^2 - p \cdot (q_2 + \Delta q_2),$$

woraus folgt, daß

$$(47) \quad \Delta p_2 = \frac{p^2}{\mu} \cdot \Delta q_2$$

genügen werden muß, damit beide Systeme auf der Energieparabel \mathcal{U}_2 liegen. Der Abstand $(1, 2)$, d. h. die Größe unseres „Flächenelementes“ ΔS_2 ist dann offenbar:

$$(48) \quad \Delta S_2 = + \sqrt{\Delta q_2^2 + \Delta p_2^2} = \frac{\Delta q_2}{\mu} \sqrt{p^2 + \mu^2}.$$

Wir haben jetzt gemäß (46) und (47) die Größen Δq und Δp und aus diesen ΔS zur Zeit t berechnet. Für das erste System ist:

$$p_1 = p + t + p_0,$$

$$q_1 = \frac{1}{2} \alpha t^2 + \frac{p_0}{\mu} t + q_0,$$

für das zweite System ist:

$$p_2 = p + t + p_0 + \frac{p^2 \alpha}{\mu} \Delta q_0,$$

$$q_2 = \frac{1}{2} \alpha t^2 + \dots + \frac{p_0 + \frac{p^2 \alpha}{\mu} \Delta q_0}{\mu} t + q_0 + \Delta q_0.$$

Durch Differenzbildung folgt:

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \frac{p^2 \alpha}{\mu} \Delta q_0,$$

$$\Delta q = q_2 - q_1 = \left(1 + \frac{p^2 \alpha}{\mu}\right) \Delta q_0,$$

woraus für $\Delta S = + \sqrt{\Delta p^2 + \Delta q^2}$ sich ergibt:

$$(49) \quad \Delta S = \frac{\Delta q_0}{\mu} \sqrt{p^2 + \mu^2 + 2\mu p + p_0^2 + \mu^2 \alpha^2 \Delta q_0^2}.$$

Der Vergleich von (48) und (49) ergibt also in der Tat ΔS_2 und ΔS als durchaus verschieden voneinander: ΔS wird mit wachsender Zeit immer größer und größer.

Wir wollen nun auch $|\text{grad } U|_1$ und $|\text{grad } U|$ berechnen, um direkt Formel (44) verifizieren zu können. Da

$$U = \frac{p^2}{2\mu} - p \cdot q$$

ist, so sind die Komponenten des Gradienten von U :

$$\frac{\partial U}{\partial p} = \frac{p}{\mu},$$

$$\frac{\partial U}{\partial q} = -p \alpha,$$

so daß sich ergibt:

$$(30) \quad \frac{\partial U}{\partial t} = |\operatorname{grad} U| = \frac{1}{\rho} \sqrt{p^2 + \rho^2} \rho^2.$$

Daraus folgt sofort für $t = 0$:

$$(31) \quad |\operatorname{grad} U|_0 = \frac{1}{\rho} \sqrt{p_0^2 + \rho^2} \rho^2,$$

und für $t = 1$, unter Benutzung der Werte (30) für p und q :

$$(32) \quad |\operatorname{grad} U| = \frac{1}{\rho} \sqrt{p_0^2 + \rho^2} \rho^2 + \frac{1}{\rho} \sqrt{p_0^2 + \rho^2} \rho + \rho^2 \rho^2 \rho^2.$$

Bilden wir nun noch (30) und (31) $\frac{dS_0}{|\operatorname{grad} U|_0}$, so finden wir:

$$(33) \quad \frac{dS_0}{|\operatorname{grad} U|_0} = \frac{\rho}{p_0} dS_0;$$

entsprechend ergibt sich aus (30) und (32) der Wert

$$(34) \quad \frac{dS}{|\operatorname{grad} U|} = \frac{\rho}{p_0} dS_0,$$

also gleich dem Werte desselben Ausdruckes für die Zeit $t = 0$, wie es der modifizierte Liouville'sche Satz (14) verlangt.

Man sieht jedenfalls schon hier, daß räumlich verteilte Systemgesamtheiten analytisch einfacher zu behandeln sind als Flächenhaft angeordnete Gesamtheiten.

III. Statistischer Gleichgewicht.

Nehmen wir vorläufig an der statisch angegebenen Grenztheit von Systemen zurück; für diese haben wir in §1, (32) den Satz bewiesen, daß

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \text{ ist.}$$

Diese Gleichung bedeutet nicht etwa, daß in einem festgehaltenen Volumenelement, d. h. bei konstanten Koordinaten q_i und p_i , die Dichte ρ sich nicht zeitlich ändert; denn dieser zeitliche Änderung würde ja durch $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ gegeben sein. Sie bedeutet vielmehr nur, daß, wenn wir ein Gebiet $d\tau_0$ zur Zeit $t = 0$ herausgreifen und darauf dieselben Teilchen auf ihrer Bahn verfolgen, diese zu jeder späteren Zeit in einem Volumenelement $d\tau = d\tau_0$, die nämliche Dichte $\rho = \rho_0$ besitzen; dabei kann aber ganz wohl $\frac{\partial \rho}{\partial t} \neq 0$ sein.

Die Gleichung (30) $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ ist für alle unsere Systeme erfüllt, auf Grund der Hamiltonschen Gleichungen der Dynamik; (30) folgt also direkt aus unserer Voraussetzung, daß die betrachteten Systeme dynamischer Natur sind. Dagegen wäre die Forderung $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ eine vollkommen neue, die bekanntlich allgemein für dynamische Systeme gilt und daher zu ihrer Gültigkeit besonders Einschränkungen in der Anwendung der Systeme im Phasenraume verlangt.

Und zwar sieht man durch einen Blick auf (35), daß wegen $\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = 0$ die Bedingung, bei $\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = 0$ sich schreiben läßt:

$$(35) \quad \sum_i \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p_i} p_i + \frac{\partial \epsilon}{\partial q_i} q_i \right) = 0.$$

Was bedeutet nun physikalisch $\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = 0$? Offenbar doch, daß die Zahl der Systeme in einem festgehaltenen Volumenelement des Phasenraumes wirklich unveränderlich ist, d. h. daß ebenso viele Systeme durch die Eintrittsflächen des Elements eintreten, wie austreten. Die Verteilung der Systeme über den Phasenraum ist also in diesem Falle stationär, und man sagt dann, die Gesamtheit befindet sich im stationären Zustande oder im „statistischen Gleichgewicht“, oder auch kurz, die Gesamtheit sei eine stationäre. Diese sind natürlich ein besonders einfacher spezieller Fall der bisher betrachteten allgemeineren räumlichen Gesamtheiten. Gerade sie werden im folgenden eine besondere Bedeutung für uns bekommen.

Wir haben in (35) bereits die Bedingung dafür angeschrieben, daß eine Gesamtheit stationär ist. Wir können sie so umschreiben: Es muß die Dichte ρ eine solche Funktion der q_i und p_i sein, die sich bei der Bewegung im Laufe der Zeit nicht ändert.

Um den Charakter einer solchen Funktion festzustellen, bedürfen wir einer Untersuchung über die Integrale der Hamiltonschen Gleichungen (31).²⁾

Deshalb wir uns also die (31f) — 1) ersten dieser Gleichungen durch die letzte Gleichung, nämlich durch

$$(36) \quad \frac{dq_{n+1}}{dt} = + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{n+1}}$$

zerlegt, so erhalten wir folgende (31f) — 1) Differentialgleichungen, die die q_i und das Zeitdifferential dt nicht mehr enthalten:

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dp_1}{dq_1} = - \frac{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1}}{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_1}}, \\ \frac{dp_2}{dq_2} = - \frac{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_2}}{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_2}}, \\ \dots \dots \dots \\ \frac{dp_{n+1}}{dq_{n+1}} = + \frac{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{n+1}}}{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{n+1}}}. \end{array} \right.$$

²⁾ Vgl. hierzu besonders: P. u. T. Ehrenfest, Math. Recyklop. IV, No. 41.

In etwas anderer Schreibweise lautet diese letzte Gleichung:

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left[\sum_j \left(\frac{\partial p_j}{\partial q_i} q_j + \frac{\partial p_j}{\partial p_i} p_j \right) \right] = 0.$$

Die obige Klammer verschwindet aber in der Tat identisch. Denn wenn man die Gleichung

$$q, (q_i, p_i) = c_i$$

nach i differenziert, so folgt:

$$\sum_j \left[\frac{\partial p_j}{\partial p_i} q_j + \frac{\partial p_j}{\partial q_i} p_j \right] = 0.$$

Es ist damit bewiesen, daß (34) durch Einsetzen von (35) identisch befriedigt wird, d. h. daß (35), wie behauptet, eine Lösung der Stationaritätsbedingung (34) ist.

Ein ganz analoges Resultat erhält man, wenn man die Bedingung der Stationarität für eine über die Energielfläche $U = c_1$ verteilte Gesamtheit aufstellt. Da der Dichte ρ im räumlichen Falle hier gemäß (36) der Ausdruck $\rho / |\text{grad } U|$ entspricht, so muß dieser eine Funktion der zeitfreien Integrale (38) sein, wobei wir, da hier $U = c_1$ ist, das Argument q_1 von U verlassen dürfen. Es ist also hier die Bedingung der Stationarität:

$$(34) \quad \rho(p, q) = \frac{F(p_1, p_2, \dots, p_{2n-1})}{|\text{grad } U|}.$$

Die beiden „stationären Dichten“ (33) und (35) sind nach einer im vorhergehenden gesuchten Erweiterung offenbar konstant für jede einzelne Phasenbahn, da diese ja durch die zeitfreien Integrale bestimmt ist; sie werden sich aber im allgemeinen von Bahn zu Bahn ändern.

Eine besonders einfache stationäre Verteilung erhält man offenbar dadurch, daß man $\rho(p, q)$ und $\rho(p, q)$ nur von der Energie U , nicht von den übrigen zeitfreien Integralen abhängig läßt. Nach dem vorhergehenden ist dies aber nur die hierstehende, keineswegs die notwendige Bedingung der Stationarität. Man erhält für diesen besonders einfachen Fall die speziellen Dichteverteilungen:

$$(35) \quad \rho(p, q) = F(U),$$

$$(36) \quad \rho(p, q) = \frac{\text{const.}}{|\text{grad } U|},$$

da ja im letzteren Falle U konstant $= c_1$ ist, also wieder aus dem Argument weggelassen werden darf. Die Konstante in (36) kann natürlich ohne weitere Einschränkung der Allgemeinheit gleich 1 angenommen werden.

Diese speziellen Dichteverteilungen werden wir im folgenden ausschließlich benutzen, weil sie, wie eben bemerkt, für alle Phasenbahnen mit gleicher Energie denselben Wert besitzen.

104. Beziehung zwischen Scherzustand und Zeitmittel; die Ergodentheorie.

Erinnern wir uns nun an den in Nr. 103 auseinandergesetzten Zweck der bisherigen Untersuchung: Es gilt, das Zeitmittel einer beliebigen Phasenfunktion u der Phasen (p, q) (wie wir es bilden, wenn wir die Systeme sehr lange Zeit hindurch betrachten) in Beziehung zu setzen zu dem Scherzustand, gebildet über eine Gesamtheit von flächhaft, oder nämlich im Phasenraum verteilten Systemen.

Nun ist es klar, daß wir zunächst nur Scherzustandsbildung zur flächhaft (auf der Energiefläche) verteilte Systeme betrachten können. Denn es ist, wenn man abgegrenzte Systeme mit zeitlich konstanter Totenergie betrachtet, notwendig, nur Gesamtheiten solcher Systeme zu betrachten, die die nämliche Energie besitzen, wie das eine wirklich vorhandene System, das wir zeitlich verfolgen. Ferner betrachten wir aus einem Grunde, der gleich klar werden wird, nur stationäre Gesamtheiten, für die also die Flächendichte σ durch (81) bzw. (82) gegeben ist.

Haben wir also eine große Zahl von Systemen, die auf der Energie-Ebene mit einer bestimmten Dichte σ gemäß (81) verteilt sind, so ist das Schermittel $\overline{u(p, q)}$ einer beliebigen Phasenfunktion offenbar zu definieren durch

$$(84) \quad \overline{u(p, q)} = \frac{\int u \cdot \sigma \cdot dS}{\int \sigma \cdot dS},$$

wobei die Integrale über die ganze Energiefläche zu erstrecken sind. Denn der Integrand des Zählers $u \cdot \sigma \cdot dS$ bedeutet die Summe der Funktionswerte u im Flächenelement dS , das Integral im Nenner also die gesamte Summe der Funktionswerte auf der Energiefläche überhaupt; der Nenner dagegen bedeutet die Gesamtzahl aller Systeme auf der Energiefläche, der Quotient also tatsächlich den Mittelwert von u , d. h. den im Durchschnitt auf ein System der Schaar entfallenden Wert von u .

Nun haben wir aber die Systemgesamtheit stationär gemacht, was sich durch die spezielle Dichtewahl nach (82) dokumentiert, d. h. σ ist zeitlich konstant. Dabei ist der zeitliche Mittelwert des Schermittels (84) diesem selbst gleich; in Formel:

$$(85) \quad \overline{\overline{u(p, q)}} = \overline{u(p, q)}.$$

Man erkennt hier den Grund, weshalb wir das Gesamtheit im statistischen Gleichgewicht betrachtet haben; für eine beliebige, nicht-stationäre Gesamtheit würde diese Bemerkung natürlich nicht gelten.

Ferner können wir die Reihenfolge der Zeitmittelung und Schermittelung in (85) vertauschen, da die beiden Mittelwertbildungen nach t und über die Energiefläche ganz unabhängig voneinander sind, so daß wir haben:

$$(55) \quad \overline{u(p, q)} = \overline{u(p, q)}.$$

Durch Kombination mit (55) folgt also schließlich die Reihe:

$$(57) \quad \overline{u(p, q)} = \overline{u(p, q)} = \overline{u(p, q)},$$

in Worten: Für eine stationäre Gesamtheit besteht die Gleichung:

$$(58) \quad \text{Scharmittel} = \text{Zeitmittel des Scharmittels} = \text{Scharmittel des Zeitmittels}.$$

Neben wir uns noch einmal klar, was der letzte Term dieser Gleichung bedeutet. Das Zeitmittel einer Phasefunktion $u(p, q)$ bezieht sich auf ein System, d. h. auf eine Bahnkurve; die auf dieser nacheinander auftretenden Werte von $u(p, q)$ werden (arithm.) gemittelt. Von diesem Mittel nun wird das Mittel über sämtliche Phasebahnen, d. h. das Scharmittel, gebildet.

Im allgemeinen nun wird der arithmetische Mittelwert $\overline{u(p, q)}$ von Phasebahnen zu Phasebahnen variieren, weil ja jede Phasebahn ihre individuellen Konstanten $(c_1, c_2, \dots, c_{2n-1})$ nämlich die der zeitlichen Integrale (mit Ausnahme der für alle Phasebahnen konstanten Energie c_1) besitzt. In dem speziellen Falle allerdings, daß alle Phasebahnen dieselben Konstanten c_1 bis c_{2n-1} besitzen sollten, ist das Zeitmittel für alle Phasebahnen dasselbe und daher direkt gleich dem Scharmittel des Zeitmittels. Die Gleichung:

$$(59) \quad \overline{u(p, q)} = \overline{u(p, q)}$$

gilt also im allgemeinen nur unter dieser Voraussetzung, und unter derselben Voraussetzung gilt weiter noch (57) und (58):

$$(60) \quad \overline{u(p, q)} = \overline{u(p, q)},$$

d. h. Scharmittel gleich Zeitmittel, d. h. die Relation, die wir beweisen wollten bzw. deren Gültigkeitstheoretisch wir feststellen wollten.

Die Gültigkeit von (59) ist also (abgesehen nur von dem unter der Voraussetzung, daß $u(p, q)$ nicht die allgemeine Form (51) hat, d. h. für die einzelnen Phasebahnen im allgemeinen verschieden ist, sondern daß $u(p, q)$ die spezielle Form (52) besitzt. Beachtet man nun, daß definitionsgemäß

¹⁾ Dieses Zeitmittel hat natürlich so zu bilden, daß man zuerst nach (55) und (56) die I.B.F. Größen q und p durch t und die Konstanten c_1, \dots, c_{2n-1} ausdrückt und dann das folgende Integral bildet:

$$\overline{u(p, q)} = \frac{\int_0^T u(p, q) dt}{T}.$$

Dabei ist T gegeben, es verbleibt zu denken.

gemäß dem Zeitelement einer Phasefunktion $u(p, q)$ während der sehr langen Zeitdauer T gegeben ist durch die Gleichung:

$$\overline{u(p, q)} = \frac{\int u dt}{T} = \frac{\int u d\mathcal{E}}{\int d\mathcal{E}},$$

so erhält man durch Vergleich mit dem Scherelement (44):

$$\frac{\int u d\mathcal{E}}{\int d\mathcal{E}} = \frac{\int u d\mathcal{E}}{\int u d\mathcal{E}},$$

und daraus folgt die Gleichheit der beiden Ausdrücke:

$$(71) \quad \frac{d\mathcal{E}}{T} = \frac{u d\mathcal{E}}{\int u d\mathcal{E}}.$$

Darin bedeutet $\frac{d\mathcal{E}}{T}$ die sogenannte „relative Verweilzeit“ eines Systems in beliebig herausgegriffenem Zustande (p, q) ; entsprechend ist $\frac{u d\mathcal{E}}{\int u d\mathcal{E}}$ die „relative Häufigkeit“ des Auftretens dieses Zustandes in der statistischen Systemensemble. Die Gleichung (71) ermöglicht es daher, an Stelle des ständigen Abkundes eines Systems die Verteilung dieser Zustände in einer Systemgesamtheit zu betrachten.

Werden wir räumlich ausgedehnte Gesamtheiten betrachten haben, so wurden wir ganz analog zu dem Resultat gelangt sein, daß für $u(p, q)$ die spezielle Form (52) zu wählen sei, um die Gleichheit von Zeitelement und Scherelement zu erhalten. Eine gilt die der Gleichung (71) analoge

$$(71a) \quad \frac{d\mathcal{E}}{T} = \frac{u d\mathcal{E}}{\int u d\mathcal{E}},$$

aus der sich die nämlichen Folgerungen ergeben.

Es erhält aus dem Vorhergehenden die große Bedeutung der speziellen Dichtewerten (52) und (53), die nicht mehr von den Konstanten c_1 bis c_{2g-1} , die für die einzelnen Phasebahnen charakteristisch sind, abhängen.

Diese speziellen Dichten nennt man häufig „ergodische“ Dichten. Dieser Name hängt mit der historischen Entwicklung dieses Teiles der statistischen Mechanik zusammen und um des besseren Verständnisses willen wollen wir kurz darauf eingehen.

Wir haben oben bereits erwähnt, daß das Zeitelement einer Phasefunktion $u(p, q)$ im allgemeinen nur dann für alle Phasebahnen auf der Energiefläche dasselbe sein wird, wenn die Konstanten c_1 bis c_{2g-1} für alle Bahnen dieselben sind. Dann aber fallen diese ergodischen Phasebahnen in eine einzige zusammen, weil dann für alle

Systeme der betrachteten Gesamttheit die mittleren Integrale (15), d. h. die die Phasebahn durch ihren eindimensionalen Schnitt bildenden Flächen q_1 bis q_{m-1} , identisch werden.

Wann sollen nun alle Phasebahnen auf der Energiefläche zusammenfallen? Dies ist sicher dann der Fall, wenn die Phasebahn der wirklich vorliegenden eines Systems (also auch jede beliebige Phasebahn der Gesamttheit) so beschaffen ist, daß sie durch jeden Punkt der Energiefläche hindurchgeht. Denn die Eindeutigkeit des dynamischen Problems, wie sie durch die Hamiltonschen Gleichungen verlangt ist, verlangt ja, daß durch jeden Punkt der Energiefläche nur eine Phasebahn hindurchgeht. Also müssen, damit beide Bedingungen gleichzeitig erfüllt werden, die Bahnen aller Systeme in eine einzige zusammenfallen.

Systeme von der Eigenschaft, daß die Phasebahn durch alle Punkte der Energiefläche hindurchgeht, mit anderen Worten, daß der Phasenpunkt alle Lagen annimmt, die mit der Energiegleichung $U = \epsilon_1$ verträglich sind, nannte Boltzmann „ergodische“ Systeme; das Wort ist in leichtverständlicher Weise von griechischen *ergon* und *odos* abgeleitet.

Boltzmann und Maxwell haben diese Voraussetzung, daß u. B. die über ergodische Systeme sich, stets — wievohl nicht ohne Bedenken — gemacht und unter dieser Voraussetzung das Resultate abgeleitet.

Indessen gibt es keine ergodischen Systeme, wie auf Grund der modernen Mengenlehre A. Borel¹⁾ und Plancherel²⁾ gezeigt haben, und wir können daher die spezielle Dichtevorstellung (55) bzw. (56) jedenfalls nicht durch Berufung auf die „Ergodenhypothese“ stützen.³⁾

An die Stelle der Ergodenhypothese haben Borel und L. Ehrenfest die weniger weitgehende „Quasi-ergodenhypothese“ gesetzt, die nur verlangt, daß die Phasekurve jedem Punkte der Energiefläche „beliebig nahe“ kommt. Borel⁴⁾ hat auch gezeigt, daß mittels der Quasi-ergodenhypothese ähnliche Resultate erlangt werden können. Es ist auch Artin⁵⁾ gelungen, wenigstens ein nicht triviales Beispiel für ein quasi-ergodisches System aufzufinden (das freilich auch unangenehme Besonderheiten hat); aber der ganze Standpunkt der Ergoden- oder der Quasi-ergodenhypothese (wie auch jeder ähnlichen Hypothese) ist unbefriedigend, wie H. v. Mises⁶⁾ gezeigt hat. Wegen der prinzipiellen Wichtigkeit der Frage wollen wir darauf noch kurz eingehen.

¹⁾ A. Borel, *Ann. d. Phys.*, 48, pag. 100, 1913.

²⁾ Plancherel, *ibidem*, 48, pag. 100, 1913.

³⁾ Nur in dem trivialen Falle, daß das System eindimensional ist, ist die Phasebahn ergodisch, da in diesem Falle bekanntlich Phasebahn und Energiefläche identisch sind (vgl. oben das obenstimmende Beispiel vom Lenz-Verfahren. Satz der Flächenelemente von Satz der No. 102).

⁴⁾ A. Borel, *Ann. d. Phys.*, 48, pag. 104, 1914.

⁵⁾ Artin, *Abhandl. des math. Seminars Hamburg*, Bd. 2, pag. 173, 1914.

⁶⁾ H. v. Mises, *Phys. Zeitsch.* Bd. 15, pag. 161, 1916.

Die charakteristischste Eigentümlichkeit der Ergoden- und Quasieigenhypothese ist die, daß auf Grund der Hamiltonschen dynamischen Gleichungen eine bestimmte Aussage über das Verhalten eines mechanischen Systems gemacht werden soll; beide Aussagen werden nur deshalb als „Hypothesen“ bezeichnet, weil der Beweis der gewünschten Eigenschaft aus den Hamiltonschen Gleichungen bisher nicht gelang. (Bei der Ergodenhypothese ist inzwischen, wie oben erwähnt, das Gegenteil bewiesen worden.) Es gehen also beide „Hypothesen“ von der Annahme aus, daß durch die Anfangsbedingungen und die dynamischen Gleichungen der weitere Ablauf völlig determiniert ist, und daß demzufolge eine bestimmte, nicht streitende Aussage über das Verhalten von Phasenpunkten gemacht werden kann. Wiewoegen steht auf einem anderen Standpunkte. Indem er das hier betrachtete mechanische System (z. B. ein Gas) mit seiner ungeheuer komplizierten Bahn (den millionenfachen Zusammenstößen, Ablenkungen usw.) in Parallele stellt zu den in Nr. 68 erwähnten Bewegungen beim Galileischen Breite, kommt er zu der Auffassung, daß eine Bewegung dieser Art nicht als durch die Anfangsbedingungen bestimmt angesehen werden könne, jedenfalls praktisch nicht, da winzige Ungenauigkeiten vielfache Veränderungen der Bahn hervorrufen können. v. Mises gibt also die bisher stets fortgeleitete Anschauung von der absoluten Determiniertheit für die hier betrachteten komplizierten Systeme auf, d. h.: Aus den mechanischen Gleichungen kann nach dieser Anschauung eine bestimmte Aussage über das Verhalten des Systems — wie in die Ergoden- und ähnliche Hypothesen wollen — nicht mehr gemacht werden. Es müssen daher schon an dieser Stelle Wahrscheinlichkeitsaussagen eingreifen, so daß nur mehr eine Aussage über das wahrscheinliche Verhalten des Systems möglich ist. Eine solche läßt sich aber in der Tat machen und führt zu dem Ergebnis, daß mit wachsender Wahrscheinlichkeit das Eintreten der Gleichung (71) bzw. (71a) erwartet werden kann. Damit sind dann die daran anschließenden Folgerungen als legitimiert zu betrachten, freilich auf grundtatsächlich andere Weise, als man dies bisher vorausgesetzt hatte.

165. Die mikromechanische und die kinematische Gesamtheit nach Bôite.

Wir betrachten zunächst eine Gesamtheit von Systemen gleicher Energie $U = U_0$, deren Phasenbahnen also alle auf der Energielfläche $U(p, q) = U_0$ liegen und nehmen für die Dichte $\sigma(p, q)$ der Systeme die ergodische¹⁾ Verteilung:

$$(65) \quad \sigma(p, q) = \frac{1}{\int \sigma dV}$$

¹⁾ Daß wir trotz der Schlußfolgerungen der vorhergehenden Nr. den Bezeichnung beibehalten, wird an Mikromechanismen keinen Anstoß geben.

an. Dann ist also der Schmittsche Wert $\bar{\omega}(p, q)$ einer beliebigen Phasenfunktion definiert gemäß (54) durch die Gleichung:

$$(76) \quad \bar{\omega}(p, q) = \frac{\int \frac{\sqrt{\frac{1}{2} \frac{d^2 S}{d\theta^2}} \cdot d\theta}{\int \sqrt{\frac{1}{2} \frac{d^2 S}{d\theta^2}}} ,$$

wobei die Integrale über die ganze Energiefläche zu verstehen sind. Den Ausdruck

$$(77) \quad \frac{\frac{1}{2} \frac{d^2 S}{d\theta^2}}{\int \frac{1}{2} \frac{d^2 S}{d\theta^2}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{2} \frac{d^2 S}{d\theta^2}}}{\int \sqrt{\frac{1}{2} \frac{d^2 S}{d\theta^2}}}$$

kann man als die mathematische Wahrscheinlichkeit dafür bezeichnen, daß ein bestimmtes System der Gesamtheit in dem Flächenelement dS der Energiefläche liegt. Denn die Anzahl der hierfür günstigen Fälle ist $\frac{1}{2} \frac{d^2 S}{d\theta^2}$, die Anzahl der in dS liegenden Systeme, während $\int \frac{1}{2} \frac{d^2 S}{d\theta^2}$ die Gesamtzahl der Systeme überhaupt ist. Diese Definition der Wahrscheinlichkeit ist also ganz in Übereinstimmung mit unseren früheren allgemeinen Festsetzungen, insbesondere ist sie nach dem modifizierten Liouvilleschen Satze (46) zeitlich konstant, wie es sein muß.

Eine Gesamtheit mit starrer Dichteverteilung, die in Bezug auf die Fläche $U = U_0$ beschränkt ist, nennt man nach Gibbs, im Gegensatz zu einer später eintretenden Gesamtheit, eine „mikrokanonische Gesamtheit“.

Für die Ausdehnung der Betrachtungen ist indessen diese flächenhafte Gesamtheit nicht so bequem wie eine stromförmige Gesamtheit, wie wir schon beim Liouvilleschen Satze zu erkennen Gelegenheit hatten. Durch folgenden Gedankengang können wir nun von der mikrokanonischen Gesamtheit — die wir eigentlich benutzen mußten, da wir nur Systeme mit gleicher Energie vergleichen durften (weil ein abgeschlossenes Totalsystem betrachtet wird) — zu einer räumlich verteilten Gesamtheit übergehen.

Zunächst wird es für das Resultat gleichgültig sein, ob wir den in betrachtenden Systemen der Gesamtheit exakt die Energie U_0 zuschreiben oder ob wir ihnen ein kleines Energieintervall zwischen U_0 und $U_0 + \delta U_0$ zufügen; das Ergebnis wird dadurch nur um kleine Größen höherer Ordnung geändert. Wir denken uns also in Ausführung dieser Überlegung die Phasengunkte räumlich verteilt — etwa mit konstanter Dichte ρ_0 — innerhalb der Schale zwischen den benachbarten Energieflächen $U = U_0$ und $U = U_0 + \delta U_0$. Wir wollen nun in Fig. 74 die Energiewerte als Abszissen und als Ordinaten die Anzahlen der innerhalb einer solchen Schale enthaltenen Systeme auffügen, d. h. den Ausdruck

$$\int_{U_0}^{U_0 + dU_0} n_0 \cdot d\tau = n_0 \int_{U_0}^{U_0 + dU_0} d\tau.$$

Wir erhalten dann die ausgezogene Kurve der Fig. 14.

Es ist dann im ganzen Phasenraum $\tau = 0$, mit Ausnahme der Schale zwischen U_0 und $U_0 + dU_0$, wo n stetig auf n_0 springt. Mit

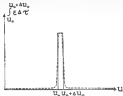


Fig. 14.

dieser Änderung ist jedoch noch nicht viel gewonnen. Statt dieser un stetigen Verteilung der Phasenpunkte können wir aber eine stetige Verteilung über den ganzen Phasenraum dadurch einführen, daß wir die ausgezogene unstetige Kurve in der Weise durch eine stetige Kurve approximieren, wie es die in Fig. 15 punktiert eingezeichnete Kurve andeutet. Nämlich so, daß zwar der ganze Phasenraum mit Phasenpunkten besetzt wird, aber der weitaus überwiegende Teil aller Phasenpunkte dennoch in die Energieschale von der Breite dU_0 fällt.¹⁾

¹⁾ Man kann diesen Sachverhalt auch folgendermaßen ausdrücken: Das Integral

$$\int_{U_0}^{U_0 + dU_0} F(U) \cdot dU$$

bedeutet nämlich das Volumen des gesamten Phasenraumes (des sog. Phasenraumes), in dem alle betrachteten Systeme mit Energie vorhanden sind, die gleich oder kleiner als U_0 sind. Dementsprechend mag für das Phasenvolumen der Schale zwischen U_0 und $U_0 + dU_0$ ebenfalls den Ausdruck:

$$F(U_0 + dU_0) - F(U_0) = \left(\frac{dF}{dU} \right)_{U_0} \cdot dU_0.$$

Welches die besondere Form der partitionierten Kurve ist, ist also gleichgültig; es kommt nur darauf an, daß sie von ihrem Maximum innerhalb der Schale schnell abfällt, also eine „kleine Dispersion“ um ihren Maximalwert besitzt. Wenn wir eine solche Funktion gefunden haben, so bleibt praktisch die Verteilung der Phasenpunkte dieselbe wie in der mikrokanonischen Verteilung; theoretisch aber haben wir den sehr großen Vorteil, daß wir jetzt im Räume operieren können.

Eine derartige Funktion für x hat Gibbs angegeben: Bedeutet P und Θ zwei Konstanten, so setzt Gibbs an:

$$(74) \quad x = N e^{\frac{P-x}{\Theta}},$$

wo N die Gesamtzahl der Systeme im Phasenraum ist.

Diese Dichte ist, da sie nur von der Energie abhängt, offenbar ein Spezialfall der „ergodischen“ Dichte (65), die schon Boltzmann betrachtet hatte. Wir haben nur noch den Nachweis zu führen, — was wir aber erst später tun wollen, — daß in der Tat die durch (74) bestimmte Anordnung der Systeme im Phasenraum eine sehr kleine Dispersion um ihren Maximalwert besitzt; vorläufig setzen wir dies einmal als richtig voraus.

Gibbs nennt eine Gesamtheit mit der Verteilung (74) eine „kanonische Gesamtheit“ und operiert — ebenso wie fast alle späteren Autoren — fast ausschließlich mit derselben; nur P. Harris hat sich in seinem Abh. vorliegend auf die mikrokanonische Gesamtheit gestellt.

Der Schmittelswert einer Phasenfunktion $\alpha(p, q)$ in der kanonischen Gesamtheit ist nun offenbar gegeben durch:

$$(75) \quad \bar{\alpha}(p, q) = \frac{\int \alpha(x) dx}{\int dx} = \frac{\int \alpha e^{\frac{P-x}{\Theta}} dx}{\int e^{\frac{P-x}{\Theta}} dx},$$

da αdx die Summe der Werte der Phasenfunktion α im Volumenelement dx , $\int \alpha dx$ die Gesamtzahl der Systeme ist, wenn die Integrale über alle zulässigen Phasen ausgedehnt werden. Man kann aber den Mittelwert noch anders schreiben. Denn da

$$(76) \quad \int dx = N \int e^{\frac{P-x}{\Theta}} dx = N$$

folgt, ist die Zahl der Systeme in dieser Schale

$$\int_{U_1}^{U_2} dx = e(U_2) \left(\frac{dP}{dU} \right)_{U_2} \cdot \Delta U_2 - e(U_1) e \cdot \Delta U_1.$$

Der Sinn der obigen Betrachtung besteht also darauf, heraus, daß die Dichtigkeit α so gewählt werden muß, daß $\alpha(P)$ an der Stelle $P = U$, ein rasch starkes Maximum bekommt.

ist, d. h. gleich der Gesamtzahl der Systeme, so ist durch Normierung von K offenbar:

$$(77) \quad \int e^{\frac{p_1 - p_2}{T}} dx = 1,$$

d. h. der Nenner im letzten Gliede von (75) wird gleich der Einheit, so daß wir einfacher haben:

$$(78) \quad \overline{u(p_1, p_2)} = \int u(p_1, p_2) e^{\frac{p_1 - p_2}{T}} dx.$$

Eine weitere Form des kanonischen Schmittelswertes erhält man, wenn man berücksichtigt, daß gemäß (77) die Konstante K durch die Gleichung bestimmt ist:

$$(79) \quad e^{\frac{-p_1}{T}} = \int e^{\frac{-p_2}{T}} dx.$$

Die ja nur das andere Schmittelswert von (77) ist, indem $e^{\frac{-p_1}{T}}$ als Konstante vor das Integralzeichen gezogen werden kann. Indem wir dies auch in (78) tun, folgt:

$$(80) \quad \overline{u(p_1, p_2)} = \frac{\int u e^{\frac{-p_2}{T}} dx}{\int e^{\frac{-p_2}{T}} dx},$$

eine Form, die gewisse praktische Vorteile bietet.

Aus (78), (79) und (80) folgt, daß der Ausdruck

$$(81) \quad \frac{u dx}{\int u dx} = e^{\frac{p_1 - p_2}{T}} dx = \frac{e^{\frac{-p_2}{T}} dx}{\int e^{\frac{-p_2}{T}} dx}$$

als die mathematische Wahrscheinlichkeit dafür betrachtet werden kann, daß ein bestimmtes System der kanonischen Gesamtheit in das Volumenelement dx fällt, d. h. Phasen zwischen p_1 und $p_1 + \Delta p_1$ bzw. p_2 und $p_2 + \Delta p_2$ besitzt.

Die Größe \bar{u} heißt nach Rübke der „Modul“ der kanonischen Gesamtheit; auf seine physikalische Bedeutung werden wir später eingehen.

106. Bestimmung letzter Größe; Schmittelswert derselben.

An den bisherigen Betrachtungen müssen wir noch das wichtige Vollspannungsgesetz anknüpfen. Denn die hier betrachteten mechanischen Systeme sollen doch eine mechanische Denkung eines thermodynamischen Systems haben, und bei solchen haben wir es mit zwei Arten von Leistungen zu tun, nämlich mit Wärmeausfuhr und Arbeit-

anzieht. Letzteres ist aber jedenfalls nur denkbar, wenn wir äußere Kräfte haben, d. h. Kräfte, die etwa von Massenpunkten ausgehen, die nicht zum System gehören.

Dann Kräfte können wir formal dadurch in unsere bisherigen Betrachtungen einbeziehen, daß wir die potentielle Energie Φ unseres Systems, mittels auch die Gesamtenergie U , außer von den Koordinaten p_i und q_i , noch von gewissen Parametern r_i , abhängig lassen. Dies kommt darauf hinaus, in die Energie U auch noch die vorherbesagte potentielle Energie mit aufzunehmen, die von der Wechselwirkung zwischen dem System und jenen außerhalb des Systems befindlichen Massenpunkten herrührt. Dann ist offenbar

$$(34) \quad R_i = - \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} = - \frac{\partial U}{\partial r_i}$$

die Kraft, mit welcher das System nach außen wirkt, wenn der Parameter r_i sich ändert. Die Größen $(-R_i)$ sind also die Kräfte, die von außen auf das System ausgeübt werden; sie leisten bei einer Veränderung der Parameter r_i in $r_i + \delta r_i$ die äußere Arbeit

$$(35) \quad \delta A = - \sum_i R_i \delta r_i.$$

Für das Folgende wollen wir übrigens annehmen, daß die äußeren Punkte festliegen, so daß die Energie U nicht explizit von der Zeit t abhängt.

Alle unsere obigen Betrachtungen bleiben dadurch gänzlich unverändert. Zu beachten ist dabei jedoch, daß wegen Gl. (76), die F bestimmt, F ebenfalls gleichfalls von den Parametern r_i abhängt, weil die Gesamtenergie U Funktion derselben ist; nach derselben Gleichung hängt F auch von Φ ab.

Die Dichte $\rho = N e^{-\frac{E_0 + U}{F}}$ einer kanonischen Verteilung hängt demgemäß von folgenden Größen ab:

1. Von Φ gemäß der Definitionsgl. (74) explizit und wegen der Abhängigkeit von F auch implizit;

2. von den Parametern r_i wegen der Abhängigkeit von U und F implizit.

Was wir mit unseren großen Statistika beobachten, ist natürlich niemals der individuelle Wert R_i , der einem Systeme zukommt, sondern der Schermittelwert \bar{R}_i , den wir daher jetzt bilden wollen. Nach Definition des Schermittels in der kanonischen Gesamtheit in Gl. (78) haben wir zunächst:

$$\bar{R}_i = \int R_i e^{-\frac{E_0 + U}{F}} d\tau,$$

und das ist nach (34):

$$(36) \quad \bar{R}_i = - \int \frac{\partial U}{\partial r_i} e^{-\frac{E_0 + U}{F}} d\tau.$$

Anschließend folgt, da nach (77)

$$1 = \int e^{\frac{p-u}{T}} dr$$

ist, durch Differentiation nach r_1 :

$$0 = \frac{1}{T} \int \frac{\partial F}{\partial r_1} e^{\frac{p-u}{T}} dr = \frac{1}{T} \int \frac{\partial U}{\partial r_1} e^{\frac{p-u}{T}} dr,$$

oder, da $\frac{\partial F}{\partial r_1}$ in bezug auf die Integration konstant ist:

$$\frac{\partial F}{\partial r_1} \int e^{\frac{p-u}{T}} dr = \int \frac{\partial U}{\partial r_1} e^{\frac{p-u}{T}} dr,$$

oder endlich, wieder mit Rücksicht auf (77):

$$(80) \quad \frac{\partial F}{\partial r_1} = \int \frac{\partial U}{\partial r_1} e^{\frac{p-u}{T}} dr.$$

Der Vergleich mit (80) ergibt somit für den Schwerkraftswert der Kraft K_1 die eine Veränderung des Parameters r_1 zu bewirken muß:

$$(81) \quad K_1 = - \frac{\partial F}{\partial r_1}.$$

Von diesem Ergebnis wollen wir in der folgenden Nummer selbst Gebrauch machen.

537. Zustandsgleichung idealer elastischer Gase.

Als Anwendungsbeispiel wollen wir zunächst die Zustandsgleichung idealer elastischer Gase ableiten versuchen, wobei bereits von Licht auf die physikalische Bedeutung der Größen Φ und F fallen wird.

Jede Zustandsgleichung ist in unser Schema in der (41, 54) enthalten. Denn wir können das Volumen V eines Gases als einen äußeren Parameter r betrachten, der durch äußere Kräfte, hier den Druck p , verändert werden kann. In der Tat ist die äußere Arbeit des Druckes, ganz in Übereinstimmung mit Gl. (80), von der Gestalt $-p dV$.

Um nun die Zustandsgleichung wirklich zu bestimmen, nehmen wir gemäß (80) $\frac{\partial F}{\partial r_1}$ kennen, also zuerst F nach (77) berechnen. Also nehmen wir die Energie $U = E + \Phi$ als Funktion der Zustandsvariablen p , q , kennen. Beim idealen Gas ist dies besonders einfach, da gar keine potentielle Energie der Gasmoleküle existiert; nennen wir die kartesischen Koordinaten eines der N Moleküle x_1, y_1, z_1 , seine Geschwindigkeiten $\dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1$, so haben wir, wenn wir die Gesamtzahl der Gasmoleküle wie immer mit N bezeichnen, für elastisches Gas:

$$(82) \quad U = E = \frac{N}{2} \sum_1^N (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2).$$

Denn für ein solches existiert ja nur diese Beispiele der translativen Bewegung. Der Phasenraum ist hier $3Nf = 6N$ -dimensional; da die Impulse des i -ten Moleküls bzw. gleich $\mu x_i, \mu y_i, \mu z_i$ sind, wo μ die Molekülmasse ist, so ist:

$dx = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N (u, dx_i) (u, dy_i) (u, dz_i) \dots (u, dx_N) (u, dy_N) (u, dz_N)$
oder gleich:

$$(88) \quad dx = \mu^{3N} \cdot dx_1 \dots dx_N \cdot dy_1 \dots dy_N \cdot dz_1 \dots dz_N.$$

Gemäß der Gl. (79) ist also \bar{F} durch das Integral definiert:

$$(89) \quad e^{-\frac{\bar{F}}{T}} = \mu^{3N} \int e^{-\frac{\mu^2(x^2+y^2+z^2)}{2T}} dx_1 \dots dx_N \cdot dy_1 \dots dy_N \cdot dz_1 \dots dz_N.$$

Dieses ist in unserem Falle leicht auszurechnen, da die Energie nur von den x_i, y_i, z_i nicht von den x_i, y_i, z_i abhängt. Über kann (89) geschrieben werden:

$$(90) \quad e^{-\frac{\bar{F}}{T}} = \mu^{3N} \int dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N \int e^{-\frac{\mu^2(x^2+y^2+z^2)}{2T}} dx_i \dots dx_N,$$

wobei die Integration über alle zulässigen Phasen zu verstehen ist. Die Lagekoordinaten mögen etwa zwischen den Werten 0 und a variieren, wenn a^3 das Gesamtvolumen V des Gases ist. Also ist:

$$(91) \quad \int dx_1 dy_1 dz_1 = \int dx_2 dy_2 dz_2 = \dots = \int dx_N dy_N dz_N = V^N;$$

mithin geht die Gl. (90) über in:

$$(92) \quad e^{-\frac{\bar{F}}{T}} = \mu^{3N} V^N \int e^{-\frac{\mu^2(x^2+y^2+z^2)}{2T}} dx_i \dots dx_N.$$

In dem jetzt noch übrigbleibenden Integrale können die Geschwindigkeitskomponenten x_i, y_i, z_i alle Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ annehmen. Ferner kann durch Zerlegung der Exponentialfunktion geschrieben werden:

$$e^{-\frac{\bar{F}}{T}} = \mu^{3N} V^N \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mu^2 x_i^2}{2T}} dx_i \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mu^2 z_N^2}{2T}} dz_N.$$

¹⁾ In der Gl. (81) ist die weitere Voraussetzung enthalten, die ja in der Tat für jedes Gas die charakteristisch ist, daß die räumliche Ausdehnung jedes Moleküls vernachlässigt werden darf. Denn sonst würde für das erste Molekül nicht das ganze Volumen V zur Verfügung stehen, sondern $V - F$, wenn F das Volumen des ersten Moleküls ist. Es würde daher das Integral

$$\int dx_1 dy_1 dz_1$$

nicht gleich V , sondern gleich $(V - F)$ sein. Entsprechend würde

$$\int dx_2 dy_2 dz_2$$

ungefähr gleich $(V - 2F)$ sein usw. Die genaue Berücksichtigung dieses hier nur ausgedehnten Korrektur wurde z. B. bei der Ableitung der v. d. Waalschen Gleichung notwendig werden.

Darin sind aber nun alle die \mathfrak{H} einzelnen Integrale einander gleich, da sie sich ja nur in der Bezeichnung der Integrationsvariablen unterscheiden. Also ist weiter:

$$(33) \quad e^{-\frac{\mathfrak{H}}{k}} = \mu^{3N} \gamma^N \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m^2}{2k}} d\mathbf{u}_1 \right]^N.$$

Das ist aber ein Integral von der Form, wie wir sie im letzten Kapitel bei Berechnungen mit Hilfe des Maxwell'schen Verteilungsgradients oft benutzt haben; es hat den Wert:

$$(34) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m^2}{2k}} d\mathbf{u}_1 = \sqrt{4\pi k},$$

so daß wir im ganzen erhalten:

$$(35) \quad e^{-\frac{\mathfrak{H}}{k}} = \mu^{3N} \gamma^N \left(\frac{4\pi k}{\mu} \right)^{\frac{3N}{2}}.$$

Durch Logarithmieren folgt sofort der Wert:

$$(36) \quad \mathfrak{F} = -N\theta \log V - \theta \log P(\theta),$$

wenn alle Konstanten bzw. alle von V unabhängigen Glieder durch $P(\theta)$ zusammengefaßt werden. Da nun V als äußerer Parameter betrachtet werden sollte, so haben wir, um den Mittelwert der Kraft zu finden, die auf die Veränderung von V hinwirkt, $\left(-\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial V} \right)$ zu bilden. Das liefert, wenn wir die Kraft durch p , ihren Sekarmittelwert durch \bar{p} bezeichnen:

$$(37) \quad \bar{p} = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial V} = +\frac{N\theta}{V}.$$

\bar{p} bezeichnen wir als den Druck des Gases, der hier charakteristischerweise als Sekarmittelwert auftritt, während er z. B. im Gleichgewichtszustand (vgl. Nr. 75) als zeitlicher Mittelwert auftritt.

Die formale Übereinstimmung von (37) mit der Zustandsgleichung Idealer Gase fällt in die Augen; wir wollen beide Gleichungen jetzt direkt identifizieren, um die physikalische Bedeutung von θ , das ja offenbar mit der absoluten Temperatur T zusammenhängt, zu erhellern.

Beziehen wir alles auf ein Mol, d. h. setzen wir $N = N'$, d. h. gleich der Avogadro'schen Zahl, so folgt aus (37):

$$(38) \quad \bar{p} = \frac{N'\theta}{V},$$

während die gewöhnliche Zustandsgleichung lautet:

$$(39) \quad \bar{p} = \frac{N'T}{V}.$$

Der Vergleich gibt also die Beziehung:

$$(100) \quad \Theta = \frac{R}{\gamma} T = k T.$$

Wir dürfen also schon auf Grund dieses Beispiels erwarten, was sich auch allgemein zeigen läßt, daß der Mittelwert der kanonischen Gesamtheit Θ der absoluten Temperatur T proportional ist; der Proportionalitätsfaktor k ist dabei dieselbe Zahl, die auch in dem Äquivalenztheorem auftritt.

Auch die Bedeutung von Ψ selbst läßt sich in diesem Spezialfalle leicht feststellen. Denn es ist nach (85) und (94), wenn wir wieder für ein Mol schreiben:

$$-\frac{\Psi}{\gamma} = N \left[\log \Gamma + \frac{\gamma}{\gamma} \log \Theta + \text{Const.} \right].$$

oder, wenn wir nach (100) die absolute Temperatur T einführen:

$$(101) \quad -\frac{\Psi}{\gamma} = \frac{\gamma}{\gamma} N \log T + N \log \Gamma + \text{Const.}$$

Dabei ist $\frac{\gamma}{\gamma} N = C_v$, der Mol-wärme bei konstantem Volumen für ein einatomiges Gas, und daher stellt der Ausdruck rechts die Entropie pro Mol eines solchen dar. Die Größe $\left(-\frac{\Psi}{\gamma} \right)$ hängt also mit der Entropie eng zusammen, was sich später noch genauer herausstellen wird.

Aus dem Vorangehenden ist es übrigens klar, wie man in ganz analoger Weise zu der v. d. Waalschen Gleichung gelangen kann: man hat einmal die potentielle Energie und zweitens das Eigenvolumen der Moleküle zu berücksichtigen. Doch wollen wir hier nicht darauf eingehen, sondern die Aufschöpfung dem Leser überlassen.

102. Das Äquivalenztheorem; die Theorie der spezifischen Wärmen.

Nach der Ableitung der vorigen Nummer, die dem Zweck sollte, die Brauchbarkeit der statistischen Anschauungen zu erläutern, kehren wir zu allgemeineren Fragen zurück, und zwar wollen wir hier das Problem der Verteilung der kinetischen Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade ganz allgemein behandeln.

Wir machen hier nur die eine Voraussetzung, daß die kinetische Energie L eine homogene quadratische Funktion der Impulse p_i ist, deren Koeffizienten Funktionen der q_i sind, wie es bei dem meisten Problemen der Fall ist. Dann ist nach dem Eulerschen Theorem über homogene Funktionen:

$$(102) \quad \sum_i \frac{\partial L}{\partial p_i} p_i = 2L.$$

Nunmehr bilden wir den kanonischen Mittelwert von L nach der Vorschrift der §§. (80):

$$(105) \quad L = \frac{\int \mathfrak{L} e^{-\frac{\mathfrak{L}}{\theta}} d\tau}{\int e^{-\frac{\mathfrak{L}}{\theta}} d\tau}.$$

Man hat:

$$(106) \quad d\tau = (dq_1 \dots dq_n)(dp_1 \dots dp_n) = d\tau_1 d\tau_2$$

wo $d\tau_1$ und $d\tau_2$ nicht veränderliche Ableitungen bezeichnen, und ferner sei $\mathfrak{L} = \mathfrak{L} + \Phi$, wo Φ nur von den festen q_i abhängt. Demgemäß kann (105) geschrieben werden:

$$(107) \quad L = \frac{\iint \mathfrak{L} e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} d\tau_1 d\tau_2}{\iint e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} d\tau_1 d\tau_2},$$

oder, unter Benutzung des Eulerischen Theorems (100):

$$(108) \quad L = \frac{\frac{1}{\theta} \int \sum \left[\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial p_i} p_i e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} \right] d\tau_1 d\tau_2}{\int e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} d\tau_1 d\tau_2},$$

oder, indem die Reihenfolge von Summation und Integration vertauscht wird:

$$(109) \quad L = \frac{\frac{1}{\theta} \int \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial p_1} p_1 e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial p_2} p_2 e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} d\tau_1 d\tau_2 + \dots + \int \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial p_n} p_n e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} d\tau_1 d\tau_2}{\int e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} d\tau_1 d\tau_2}.$$

Die Integrale im Zähler sind alle gleich gebaut, weshalb es genügt, eines von ihnen zu berechnen, etwa das erste. Vermöge der Identität

$$(110) \quad \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial p_1} e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} = -\theta \frac{\partial}{\partial p_1} \left(e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} \right)$$

kann das erste Integral geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial p_1} p_1 e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} d\tau_1 d\tau_2 &= -\theta \int \frac{\partial}{\partial p_1} \left(e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} \right) p_1 d\tau_1 d\tau_2 \\ &= -\theta \int \frac{\partial}{\partial p_1} \left(e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} \right) p_1 dp_1 \dots dp_n d\tau_2 \end{aligned}$$

oder, etwas anders gruppiert:

$$(111) \quad \int \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial p_1} e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} p_1 d\tau_1 d\tau_2 = -\theta \int d\tau_2 dp_2 dp_3 \dots dp_n \int \frac{\partial}{\partial p_1} \left(e^{-\frac{\mathfrak{L} + \Phi}{\theta}} \right) p_1 dp_1$$

Es über alle zulässigen Werte p_1 , d. h. von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstreckende letztes Integral läßt sich durch partielle Integration in folgender Weise umformen:

$$(100) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \left(e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} \right) p_1 dp_1 = \left[p_1 e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} dp_1.$$

Also geht schließlich (100) über in:

$$(117) \quad \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{hL}{\theta^2} e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} p_1 dv_1 dv_2 \right. \\ \left. = -\theta \int dv_1 dv_2 \dots dv_{N-1} \left[p_1 e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} \right]_{-\infty}^{\infty} + \theta \int e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} dv_1 dv_2 \dots \right.$$

Der Ausdruck $\left\{ p_1 e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} \right\}$ verschwindet an beiden Grenzen, so daß einfacher ist:

$$(118) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{hL}{\theta^2} e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} p_1 dv_1 dv_2 = \theta \int e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} dv_1 dv_2.$$

Genau denselben Wert nimmt jedes der $(N-1)$ Integrale des Zählers von (107) an, so daß wir (107) schreiben können:

$$(119) \quad E = \frac{N h L}{\theta} \cdot \frac{\int e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} dv_1}{\int e^{-\frac{h+\frac{1}{2}p^2}{\theta}} dv_1} = \frac{N h}{\theta} \theta.$$

Das ist aber wieder das Äquipartitionsgesetz, und zwar in allgemeinsten Form. Denn $N h$ ist die Zahl der Freiheitsgrade des betrachteten Systems, ganz gleichgültig, ob es der betrachtenden Bewegung, der Rotation oder Translationsbewegung zuzurechnen; auf jeden Freiheitsgrad entfällt im Mittel die kinetische Energie $\frac{1}{2} \theta$. In einem Spezialfalle haben wir aber bereits erkannt, daß $\theta = kT$ ist; setzen wir dies als allgemein gültig bereits hier voraus, so haben wir unter allen — aber damals nicht von uns hergeleitetem — Resultat vor uns, daß die kinetische Energie pro Freiheitsgrad gleich $\frac{1}{2} kT$ ist.

Damit ist nun auch sofort wieder die alte Theorie der spezifischen Wärme, sowohl der Gase (Nr. 81), als auch der festen Körper (Nr. 87), gewonnen.

Denn für ein beliebiges ideales Gas besagt die mittlere Energie \bar{U} nur aus kinetischer Energie, also ist für 1 Mol ($N = N_0$) die Energie:

$$(120) \quad \bar{U} = \frac{N_0 h}{2} k T,$$

also, da die Molwärme bei konstantem Volumen $C_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v$ ist:

$$(121) \quad C_v = \frac{N_0 h}{2} k = \frac{R}{2} f \frac{\text{erg}}{\text{grad}} = f \frac{\text{cal}}{\text{grad}}.$$

weil $h = \frac{R}{f}$ und R ungefähr gleich $2 \frac{\text{cal}}{\text{grad}}$ ist. Das ist genau das Ergebnis, das wir in den Gl. (VI) und (IX) des letzten Kapitels auf pag. 294 ff. erhalten hatten. Anders beim festen Körper. Dieser hat potentielle Energie $\bar{\Phi}$, und bei dem in Nr. 87 angenommenen Modell eines solchen ist diese im Mittel gleich der kinetischen, d. h. $\bar{E} = \bar{\Phi}$. Also ist die gesamte Energie pro Mol:

$$\bar{U}_{\text{Ges.}} = \bar{E} + \bar{\Phi} = 2\bar{E} = N f h T = R f T,$$

wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade im Molekül bezeichnet. Nehmen wir nun ein chemisches Element, das ν partikelnartige Atome im Molekül besitzt, so daß letzteres $f = \nu$ Freiheitsgrade besitzt, so ist die Energie eines Gasmoleküls:

$$(116) \quad \bar{U}_{\text{Mol.}} = \frac{1}{\nu} \bar{U}_{\text{Ges.}} = 2 R T,$$

und folglich die Atomwärme bei konstantem Volumen $C_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v$:

$$(117) \quad C_v = 2 R \frac{\text{cal}}{\text{grad}} = 4 \frac{\text{cal}}{\text{grad}},$$

d. h. wir haben wieder das Dulong-Petitsche Gesetz.

Es ist selbstverständlich, daß alle Beschränkungen gegen diese aus dem Äquipartitionstheorem folgenden Resultate, die wir in den Nummern 85 und 87 ausführlich gewinnigt haben, hier wieder zu stehen sind. Ja, sie haben sich wenigstens noch verstärkt. Denn während man früher vielleicht hätte denken können, die Benutzung der — ja nicht völlig exakten — Stoßgesetze erzeuge dieses Ergebnis, ist es hier direkt auf die Hamiltonschen Gleichungen der Dynamik fundiert.¹⁾ Es verstärkt sich also der Eindruck, daß dies nicht recht gelöst sein können.

104. Die Dispersion der Energie in der kanonischen Verteilung.

Bei der Einführung der kanonischen Verteilung in Nr. 103 war der maßgebende Gesichtspunkt, an Stelle der mikrokanonischen eine Verteilung zu substituieren, die einerseits zwar über den Phasenraum ausgebreitet wäre, der also alle möglichen Energiewerte U umfasse, die aber andererseits doch so beschaffen sein sollte, daß die Dispersion der Energie um ihren Maximalwert (oder um ihren Mittelwert) sehr klein sein sollte. Dem damals schuldig gebliebenen Beweise, daß die kanonische Verteilung wirklich diese Eigenschaft besitzt, wollen wir jetzt nachsehen.

Betrachten wir die Energie eines beliebigen Systems der kanonischen Gesamtheit mit U , ihrem Mittelwert mit \bar{U} , so ist:

$$(118) \quad U = \bar{U} + \varepsilon,$$

wo ε die Abweichung der Energie U vom Mittelwerte \bar{U} bedeutet.

¹⁾ Abhängig nicht ausschließlich auf die dynamischen Gleichungen, sondern gleichzeitig auf die Wahl der „gemittelten“ Dichten, so daß es an sich denkbar wäre, diesem letzteren Umstande die Schuld zuzuschreiben. Die unsere Aufstellung der Gesamtformeln zeigt jedoch deutlich, daß es wenigstens ist, durch Abänderung der Statistik allein zu einer völlig betriebligen Resultate zu kommen.

$\bar{\epsilon}$ hat natürlich mit gleicher Wahrscheinlichkeit positive und negative Werte, so daß die „mittlere Abweichung“

$$(116) \quad \bar{\epsilon} = 0$$

ist; dagegen ist der „mittlere Abweichungsquadrat“ $\bar{\epsilon}^2$ von Null verschieden. Dem mittleren Abweichungsquadrat muß man offenbar im Vergleich zu dem Quadrate der mittleren Energie \bar{U} , also zu $(\bar{U})^2$, eine sehr kleine Größe sein, wenn die Dispersion klein sein soll, d. h. es muß die Gleichung gelten:

$$(117) \quad \frac{\bar{\epsilon}^2}{(\bar{U})^2} \ll 1.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung für die kanonische Gesamtheit wollen wir nachweisen:

Nach (116) ist zunächst:

$$(118) \quad U^2 = (\bar{U})^2 + \bar{\epsilon}^2 + 2\bar{\epsilon}\bar{U}.$$

Bilden wir den Mittelwert dieser Gleichung, d. h. bilden $\overline{U^2}$, so haben wir rechts von jedem Summanden den Mittelwert zu bilden; dabei ist nach (116):

$$\bar{\epsilon} = 0.$$

Dementsprechend ist:

$$\overline{U^2} = (\bar{U})^2 + \bar{\epsilon}^2,$$

oder:

$$(119) \quad \bar{\epsilon}^2 = \overline{U^2} - (\bar{U})^2.$$

Setzen wir diesen Wert von $\bar{\epsilon}^2$ in (117) ein, so ist es zu zeigen, daß für die kanonische Verteilung gilt:

$$(120) \quad \frac{\overline{U^2} - (\bar{U})^2}{(\bar{U})^2} \ll 1.$$

Der Beweis wird so geführt, daß man die in (119) auftretenden Mittelwerte in der kanonischen Gesamtheit wirklich bildet. Also:

$$(121) \quad \bar{U} = \frac{\int U e^{-\frac{U}{kT}} d\omega}{\int e^{-\frac{U}{kT}} d\omega}$$

und

$$(122) \quad \overline{U^2} = \frac{\int U^2 e^{-\frac{U}{kT}} d\omega}{\int e^{-\frac{U}{kT}} d\omega}.$$

Seien wir der Bequemlichkeit halber für einen Ausschnitt $d\tau$

$$(156) \quad \frac{1}{\varrho} = x,$$

und ferner vor Ableitung:

$$(157) \quad \int e^{-\frac{U}{kT}} d\tau = \int e^{-\tau^2} d\tau = J,$$

so ergibt Differenziation von J nach x die folgenden Beziehungen:

$$(158) \quad \frac{dJ}{dx} = - \int U e^{-\tau^2} d\tau,$$

$$(159) \quad \frac{d^2 J}{dx^2} = + \int U^2 e^{-\tau^2} d\tau,$$

und ein Vergleich mit (154) und (155) unter notwendiger Benutzung von (157):

$$(160) \quad \bar{U} = - \frac{1}{J} \frac{dJ}{dx},$$

$$(161) \quad \bar{U}^2 = - \frac{1}{J} \frac{d^2 J}{dx^2}.$$

Mit diesen Ausdrücken bilden wir $\bar{U}^2 - (\bar{U})^2$, d. h. den Zähler der linken Seite des Ausdruckes (152):

$$\bar{U}^2 - (\bar{U})^2 = \frac{1}{J} \frac{d^2 J}{dx^2} - \frac{1}{J^2} \left(\frac{dJ}{dx} \right)^2 = \frac{d}{dx} \frac{\frac{dJ}{dx}}{J} - \left(\frac{dJ}{dx} \right)^2 \frac{1}{J^2}$$

und es ist gleich:

$$(162) \quad \bar{U}^2 - (\bar{U})^2 = \frac{d}{dx} \left(\frac{\frac{dJ}{dx}}{J} \right),$$

oder, mit Rücksicht auf (160):

$$(163) \quad \bar{U}^2 - (\bar{U})^2 = - \frac{d\bar{U}}{dx},$$

oder endlich, wenn wir für x wieder $\frac{1}{\varrho}$ einsetzen:

$$(164) \quad \bar{U}^2 - (\bar{U})^2 = + \varrho^2 \frac{d\bar{U}}{d\varrho}.$$

Die linke Seite von (152) wird damit:

$$(165) \quad \frac{\varrho^2 \frac{d\bar{U}}{d\varrho}}{(\bar{U})^2},$$

und es ist zu zeigen, daß dieser Quotient $\ll 1$ ist.

Nun besteht jedenfalls zwischen den Mittelwerten der kinetischen Energie \bar{E} und der potentiellen Energie \bar{U} ein enghes Verhältniß, so daß

wir mit Einführung eines willkürlichen Proportionalitätsfaktors γ schreiben können:

$$\bar{Q} = \gamma \int \Omega,$$

d. h. in Einklang mit dem Äquipartitionstheorem:

$$(186) \quad \bar{Q} = \gamma \cdot \frac{Nf}{2} \vartheta,$$

woraus folgt:

$$(187) \quad \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta} = \gamma \frac{Nf}{2}.$$

Setzen wir (186) und (187) in (185) ein, so folgt:

$$(188) \quad \frac{\vartheta \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta}}{(\bar{Q})^2} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

Es ist mithin:

$$\frac{\bar{Q}}{d\vartheta} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

d. h. die „Dispersions“ der Energie:

$$(189) \quad \sqrt{\frac{\bar{Q}}{d\vartheta}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma Nf}}.$$

Da die Zahl der Moleküle der von uns betrachteten Systeme ganz außerordentlich groß ist (für ein Mol ist $N = N_0 = 62 \cdot 10^{23}$), so ist in der Tat die linke Seite von (189) sehr klein gegen 1, was zu beweisen war.²⁾

Damit kann die Wahl der kanonischen Verteilung (34) als gerechtfertigt angesehen werden.

III. Der zweite Hauptsatz; die physikalische Bedeutung der Größe \bar{Q} .

Wir wollen nun weiter zeigen, wie sich auch der zweite Hauptsatz für reversible Vorgänge aus unserer Anschauungen gewinnen läßt, d. h. die Gleichung

$$\frac{d\bar{Q}}{\bar{Q}} = dS.$$

Wir gehen dazu aus von der Gleichung (37):

$$(190) \quad 1 = \int e^{\frac{E - \bar{Q}}{\vartheta}} d\omega.$$

Darin hängt \bar{Q} von ϑ und von den äußeren Parametern r_1 ab; \bar{Q} ist eine Funktion der p_1, q_1 und der Parameter r_1 . Wir wollen nun eine Veränderung

²⁾ Im Falle klassischer Gase ($\bar{Q} = \bar{E}$) ist z. B. $\gamma = 1$, und bei dem in Nr. 37 erwähnten gasförmigen Modell eines festen Körpers ist $\gamma = 3$ ($f = 6$).

³⁾ Das gilt auch wohl, wenn γ eine Funktion von ϑ ist, was bei einem Physiker der Fall sein kann. Eine Überzeugung sich leicht durch Anschauung von der Richtigkeit dieser Behauptung.

wir mit Einführung eines willkürlichen Proportionalitätsfaktors γ schreiben können:

$$\bar{Q} = \gamma \int \Omega,$$

d. h. in Einklang mit dem Äquipartitionstheorem:

$$(186) \quad \bar{Q} = \gamma \cdot \frac{Nf}{2} \vartheta,$$

woraus folgt:

$$(187) \quad \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta} = \gamma \frac{Nf}{2}.$$

Setzen wir (186) und (187) in (185) ein, so folgt:

$$(188) \quad \frac{\vartheta \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta}}{(\bar{Q})^2} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

Es ist mithin:

$$\frac{\bar{Q}}{d\vartheta} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

d. h. die „Dispersions“ der Energie:

$$(189) \quad \sqrt{\frac{\bar{Q}}{d\vartheta}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma Nf}}.$$

Da die Zahl der Moleküle der von uns betrachteten Systeme ganz außerordentlich groß ist (für ein Mol ist $N = N_0 = 62 \cdot 10^{23}$), so ist in der Tat die linke Seite von (189) sehr klein gegen 1, was zu beweisen war.²⁾

Damit kann die Wahl der kanonischen Verteilung (34) als gerechtfertigt angesehen werden.

III. Der zweite Hauptsatz; die physikalische Bedeutung der Größe \bar{Q} .

Wir wollen nun weiter zeigen, wie sich auch der zweite Hauptsatz für reversible Vorgänge aus unserer Anschauungen gewinnen läßt, d. h. die Gleichung

$$\frac{d\bar{Q}}{\bar{Q}} = dS.$$

Wir gehen dazu aus von der Gleichung (37):

$$(190) \quad 1 = \int e^{\frac{E - \bar{Q}}{\vartheta}} d\omega.$$

Darin hängt \bar{Q} von ϑ und von den äußeren Parametern r_1 ab; \bar{Q} ist eine Funktion der p_1, q_1 und der Parameter r_1 . Wir wollen nun eine Veränderung

²⁾ Im Falle klassischer Gase ($\bar{Q} = E$) ist z. B. $\gamma = 1$, und bei dem in Nr. 37 erwähnten gasförmigen Modell eines festen Körpers ist $\gamma = 3$ ($E = 3\bar{Q}$).

³⁾ Das gilt auch wohl, wenn γ eine Funktion von ϑ ist, was bei einem Physiker der Fall sein kann. Eine Überzeugt sich leicht durch Anwendung von der Richtigkeit dieser Behauptung.

wir mit Einführung eines willkürlichen Proportionalitätsfaktors γ schreiben können:

$$\bar{Q} = \gamma \int \Omega,$$

d. h. in Einklang mit dem Äquipartitionstheorem:

$$(186) \quad \bar{Q} = \gamma \cdot \frac{Nf}{2} \vartheta,$$

woraus folgt:

$$(187) \quad \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta} = \gamma \frac{Nf}{2}.$$

Setzen wir (186) und (187) in (185) ein, so folgt:

$$(188) \quad \frac{\vartheta \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta}}{(\bar{Q})^2} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

Es ist mithin:

$$\frac{\bar{Q}}{d\vartheta} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

d. h. die „Dispersions“ der Energie:

$$(189) \quad \sqrt{\frac{\bar{Q}}{d\vartheta}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma Nf}}.$$

Da die Zahl der Moleküle der von uns betrachteten Systeme ganz außerordentlich groß ist (für ein Mol ist $N = N_0 = 62 \cdot 10^{23}$), so ist in der Tat die linke Seite von (189) sehr klein gegen 1, was zu beweisen war.²⁾

Damit kann die Wahl der kanonischen Verteilung (34) als gerechtfertigt angesehen werden.

III. Der zweite Hauptsatz; die physikalische Bedeutung der Größe \bar{Q} .

Wir wollen nun weiter zeigen, wie sich auch der zweite Hauptsatz für reversible Vorgänge aus unserer Anschauungen gewinnen läßt, d. h. die Gleichung

$$\frac{d\bar{Q}}{\bar{Q}} = dS.$$

Wir gehen dazu aus von der Gleichung (37):

$$(190) \quad 1 = \int e^{\frac{E - \bar{Q}}{\vartheta}} d\omega.$$

Darin hängt \bar{Q} von ϑ und von den äußeren Parametern r_1 ab; \bar{Q} ist eine Funktion der p_1, q_1 und der Parameter r_1 . Wir wollen nun eine Veränderung

²⁾ Im Falle klassischer Gase ($\bar{Q} = \bar{E}$) ist z. B. $\gamma = 1$, und bei dem in Nr. 37 erwähnten gasförmigen Modell eines festen Körpers ist $\gamma = 3$ ($f = 6$).

³⁾ Das gilt auch wohl, wenn γ eine Funktion von ϑ ist, was bei einem Physiker der Fall sein kann. Eine Überzeugung sich leicht durch Anwendung von der Richtigkeit dieser Behauptung.

wir mit Einführung eines willkürlichen Proportionalitätsfaktors γ schreiben können:

$$\bar{Q} = \gamma \int \Omega,$$

d. h. in Einklang mit dem Äquipartitionstheorem:

$$(186) \quad \bar{Q} = \gamma \cdot \frac{Nf}{2} \vartheta,$$

woraus folgt:

$$(187) \quad \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta} = \gamma \frac{Nf}{2}.$$

Setzen wir (186) und (187) in (185) ein, so folgt:

$$(188) \quad \frac{\vartheta \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta}}{(\bar{Q})^2} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

Es ist mithin:

$$\frac{\bar{Q}}{d\vartheta} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

d. h. die „Dispersions“ der Energie:

$$(189) \quad \sqrt{\frac{\bar{Q}}{d\vartheta}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma Nf}}.$$

Da die Zahl der Moleküle der von uns betrachteten Systeme ganz außerordentlich groß ist (für ein Mol ist $N = N_0 = 62 \cdot 10^{23}$), so ist in der Tat die linke Seite von (189) sehr klein gegen 1, was zu beweisen war.²⁾

Damit kann die Wahl der kanonischen Verteilung (34) als gerechtfertigt angesehen werden.

III. Der zweite Hauptsatz; die physikalische Bedeutung der Größe \bar{Q} .

Wir wollen nun weiter zeigen, wie sich auch der zweite Hauptsatz für reversible Vorgänge aus unserer Anschauungen gewinnen läßt, d. h. die Gleichung

$$\frac{d\bar{Q}}{\bar{Q}} = dS.$$

Wir gehen dazu aus von der Gleichung (37):

$$(190) \quad 1 = \int e^{\frac{E - \bar{Q}}{\vartheta}} d\omega.$$

Darin hängt \bar{Q} von ϑ und von den äußeren Parametern r_1 ab; \bar{Q} ist eine Funktion der p_1, q_1 und der Parameter r_1 . Wir wollen nun eine Veränderung

²⁾ Im Falle klassischer Gase ($\bar{Q} = \bar{E}$) ist z. B. $\gamma = 1$, und bei dem in Nr. 37 erwähnten gasförmigen Modell eines festen Körpers ist $\gamma = 3$ ($f = 6$).

³⁾ Das gilt auch wohl, wenn γ eine Funktion von ϑ ist, was bei einem Physiker der Fall sein kann. Eine Überzeugung sich leicht durch Anschauung von der Richtigkeit dieser Behauptung.

wir mit Einführung eines willkürlichen Proportionalitätsfaktors γ schreiben können:

$$\bar{Q} = \gamma \int \Omega,$$

d. h. in Einklang mit dem Äquipartitionstheorem:

$$(186) \quad \bar{Q} = \gamma \cdot \frac{Nf}{2} \vartheta,$$

woraus folgt:

$$(187) \quad \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta} = \gamma \frac{Nf}{2}.$$

Setzen wir (186) und (187) in (185) ein, so folgt:

$$(188) \quad \frac{\vartheta \frac{d\bar{Q}}{d\vartheta}}{(\bar{Q})^2} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

Es ist mithin:

$$\frac{\bar{Q}}{d\vartheta} = \frac{1}{\gamma Nf}.$$

d. h. die „Dispersions“ der Energie:

$$(189) \quad \sqrt{\frac{\bar{Q}}{d\vartheta}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma Nf}}.$$

Da die Zahl der Moleküle der von uns betrachteten Systeme ganz außerordentlich groß ist (für ein Mol ist $N = N_0 = 62 \cdot 10^{23}$), so ist in der Tat die linke Seite von (189) sehr klein gegen 1, was zu beweisen war.²⁾

Damit kann die Wahl der kanonischen Verteilung (34) als gerechtfertigt angesehen werden.

III. Der zweite Hauptsatz; die physikalische Bedeutung der Größe \bar{Q} .

Wir wollen nun weiter zeigen, wie sich auch der zweite Hauptsatz für reversible Vorgänge aus unserer Anschauungen gewinnen läßt, d. h. die Gleichung

$$\frac{d\bar{Q}}{\bar{Q}} = dS.$$

Wir gehen dazu aus von der Gleichung (37):

$$(190) \quad 1 = \int e^{\frac{E - \bar{Q}}{\vartheta}} d\omega.$$

Darin hängt \bar{Q} von ϑ und von den äußeren Parametern r_1 ab; \bar{Q} ist eine Funktion der p_1, q_1 und der Parameter r_1 . Wir wollen nun eine Veränderung

²⁾ Im Falle klassischer Gase ($\bar{Q} = \bar{E}$) ist z. B. $\gamma = 1$, und bei dem in Nr. 37 erwähnten gasförmigen Modell eines festen Körpers ist $\gamma = 3$ ($f = 6$).

³⁾ Das gilt auch wohl, wenn γ eine Funktion von ϑ ist, was bei einem Physiker der Fall sein kann. Eine Überlegung, die nicht durch Anschauung von der Richtigkeit dieser Behauptung,

$$(150) \quad W(c) \, d\tau = dN \left(\frac{h^3}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{h^2 c^2}{2m k T}} c^2 \, d\tau,$$

und diese Gleichung stellt das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten dar; sie stimmt genau überein mit der Gleichung (89) des VIII. Kapitels auf pag. 304.

Bestimmt man das mittlere Geschwindigkeitsquadrat \bar{c}^2 mit Hilfe von (150), so gewinnt man natürlich für die mittlere kinische Energie $\frac{h^2}{2m} \bar{c}^2$ den Equipartitionswert $\frac{3}{2} k T$. Obgleich das Resultat nach dem Vorangehenden selbstverständlich ist, wollen wir die Berechnung der Festigkeit halber doch ausführen, geschweigen denn eine Verifikation unseres früheren Resultates verschaffen.

Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat \bar{c}^2 ist definiert durch die Gleichung

$$(151) \quad \bar{c}^2 = dN \left(\frac{h^3}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{h^2 c^2}{2m k T}} c^4 \, d\tau.$$

Unter Einführung der neuen Variablen

$$\sqrt{\frac{h^2}{2m k T}} c = t$$

ergibt die Gestalt:

$$\bar{c}^2 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{2\pi k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-t^2} t^4 \, dt,$$

und das Integral, das ebenfalls schon öfters berechnet wurde, hat den Wert $\frac{3}{8} \sqrt{\pi}$.

Also ergibt sich:

$$(152) \quad \bar{c}^2 = \frac{3 k T}{m},$$

woraus für die mittlere kinische Energie $\frac{h^2}{2m} \bar{c}^2$ der Equipartitionswert folgt:

$$(153) \quad \frac{h^2}{2m} \bar{c}^2 = \frac{3}{2} k T,$$

was zu beweisen war.

In genau derselben Weise können wir auch die Verteilung der Rotationsgeschwindigkeiten berechnen. Nennen wir die Hauptträgheitsmomente der (jetzt natürlich nicht mehr als punktförmig zu betrachtenden) Moleküle J_1, J_2, J_3 , die Rotationsgeschwindigkeiten um diese Hauptträgheitsachsen bzw. $\omega_1, \omega_2, \omega_3$, die resultierende Rotationsgeschwindigkeit $\omega = \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2}$, so ist die kinische Energie der Rotationsbewegung eines Moleküls:

$$(154) \quad E = \frac{J_1 \omega_1^2 + J_2 \omega_2^2 + J_3 \omega_3^2}{2}.$$

und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül des Gases Rotationskomponenten zwischen

$$\begin{aligned} \omega_x \text{ und } \omega_x + d\omega_x \\ \omega_y \text{ und } \omega_y + d\omega_y \\ \omega_z \text{ und } \omega_z + d\omega_z \end{aligned}$$

besitzt, ist ganz analog, wie vorher bei (138):

$$(140) \quad W(\omega_x, \omega_y, \omega_z) d\omega_x d\omega_y d\omega_z = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{2}I_1\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_2\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_3\omega_z^2}{kT}} d\omega_x d\omega_y d\omega_z.$$

Die Konstante bestimmt sich auf die nämliche Art an:

$$(141) \quad \text{Const.} = \sqrt{\frac{I_1 I_2 I_3}{(2\pi kT)^3}},$$

so daß wir erhalten:

$$(142) \quad W(\omega_x, \omega_y, \omega_z) d\omega_x d\omega_y d\omega_z = \sqrt{\frac{I_1 I_2 I_3}{(2\pi kT)^3}} e^{-\frac{\frac{1}{2}I_1\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_2\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_3\omega_z^2}{kT}} d\omega_x d\omega_y d\omega_z.$$

Diese Wahrscheinlichkeit läßt sich — genau wie bei der beschriebenen Bewegung — als Produkt dreier Wahrscheinlichkeiten auffassen:

$$(143) \quad \left\{ W(\omega_x) d\omega_x \cdot W(\omega_y) d\omega_y \cdot W(\omega_z) d\omega_z = \left\{ \sqrt{\frac{I_1}{2\pi kT}} e^{-\frac{\frac{1}{2}I_1\omega_x^2}{kT}} d\omega_x \right\} \cdot \left\{ \sqrt{\frac{I_2}{2\pi kT}} e^{-\frac{\frac{1}{2}I_2\omega_y^2}{kT}} d\omega_y \right\} \cdot \left\{ \sqrt{\frac{I_3}{2\pi kT}} e^{-\frac{\frac{1}{2}I_3\omega_z^2}{kT}} d\omega_z \right\} \right\}.$$

Jede der Klammern gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Molekül eine bestimmte Geschwindigkeitskomponente, unabhängig von den beiden andern Komponenten, besitzt. Wie können wir z. B. den Mittelwert $\overline{\omega_x^2}$ bestimmen:

$$(144) \quad \overline{\omega_x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\frac{1}{2}I_1\omega_x^2}{kT}} \omega_x^2 d\omega_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\frac{1}{2}I_1\omega_x^2}{kT}} d\omega_x}.$$

Die Einführung der neuen Variablen

$$\sqrt{\frac{I_1}{2kT}} \omega_x = \xi$$

¹⁾ Das Aussehen dieser Gleichung ist nicht ohne weiteres selbst, da die Größen $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ keine Ableitungen von anderen unabhängigen Koordinaten sind, vielmehr sind die ebenfalls kleinen Ausdrücke $\omega_x dt, \omega_y dt, \omega_z dt$ sogenannte Differentiale von „nichtholonomem“ oder „Quasikoordinaten“ (vgl. Bd. I, pag. 161ff.). Man muß daher bei der strengen Herleitung von den die Lage eines starren Körpers bestimmenden Rotations, Winkeln (Bd. I, pag. 169ff.) und den unabhängigen Impulsen ausgehen. Die Darstellung, für die man eine H. Planck (Ann. d. Phys. 66, pag. 685, 1900) vergleichen mag, ergibt jedoch vollständig die Richtigkeit von (142).

transformiert diesen Ausdruck in:

$$(70) \quad \overline{\omega^2} = \frac{3kT}{J_0} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon^{-\beta} \beta^2 d\beta}{\int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon^{-\beta} d\beta}.$$

Das Integral im Zähler hat den Wert $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$, das im Nenner den Wert $\sqrt{\pi}$, so daß schließlich folgt:

$$(71) \quad \overline{\omega^2} = \frac{3kT}{J_0} = \frac{1}{2} \cdot,$$

woraus sich für die mittlere kinetische Energie dieses Freiheitsgrades der Rotation ergibt:

$$(72) \quad \frac{1}{2} \overline{\omega^2} = \frac{1}{2} kT,$$

wie es nach der Äquipartitionstheorie zu erwarten war. Genau ähnliche Ausdrücke erhält man auch für $\overline{\omega_1^2}$ und $\overline{\omega_2^2}$.

Sind die drei Hauptträgheitsmomente identisch, d. h. $J_1 = J_2 = J_3 = J$, so geht (67) über in:

$$(73) \quad W(\alpha, \omega, \omega_1, \omega_2) d\alpha, d\omega, d\omega_1, d\omega_2 = \left(\frac{J}{2\pi kT} \right)^3 \epsilon^{-\frac{J}{2kT} \omega^2} d\alpha, d\omega, d\omega_1, d\omega_2.$$

Daraus erhalten wir die Wahrscheinlichkeit W (so) das dafür, daß ein Molekül eine resultierende Rotationsgeschwindigkeit zwischen ω und $\omega + d\omega$ besitzt, durch Einführung von Polarkoordinaten:

$$\omega_x = \omega \sin \theta \cos \varphi,$$

$$\omega_y = \omega \sin \theta \sin \varphi,$$

$$\omega_z = \omega \cos \theta$$

und durch Integration über θ von 0 bis π , über φ von 0 bis 2π :

$$(74) \quad W(\omega) d\omega = 4\pi \left(\frac{J}{2\pi kT} \right)^3 \epsilon^{-\frac{J\omega^2}{2kT}} \omega^2 d\omega,$$

eine Formel, die genau mit dem Maxwell'schen Gesetze für die Translationsgeschwindigkeiten (68) übereinstimmt. Die Rotationsgeschwindigkeiten verteilen sich also nach demselben Gesetze wie die Translationsgeschwindigkeiten.

Wir wollen nunmehr zu der angekündigten Verallgemeinerung des Maxwell'schen Gesetzes übergehen, die Boltzmann gefunden hat.

Die Maxwell'sche Vorstellung bezieht sich auf den Fall der Abwesenheit äußerer Kräfte, d. h. den Fall der Abwesenheit potentieller Energie der Moleküle. Daher kommt die Resultat verstanden, daß die Lage der Moleküle einem Gase im zur Verfügung stehenden Raume alle gleichmäßig sind, d. h. daß die Moleküle das verfügbare Volumen

gleichmäßig verteilt. Im Falle äußerer Kräfte, z. B. der Schwerkraft, kann dies nicht mehr der Fall sein. Wenn z. B. ein ideales Gas der Schwerkraft unterworfen ist, die entgegen der positiven z -Richtung wirken möge, so hat jedes Molekül die potentielle Energie $\Phi_i = \mu g z_i$. Dann ist die gesamte Energie U des Gases:

$$(113) \quad U = E + \Phi = \frac{1}{2} \sum_i^{N} (U_i^2 + V_i^2 + W_i^2) + \mu g \sum_i^{N} z_i.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül in dem Partialvolumenelement des Phasenraumes $(d x, d y, d z, d u, d v, d w)$ ρ^6 liegt, d. h. eine bestimmte Lage und eine bestimmte Geschwindigkeit besitzt, ist dann offenbar gemäß der kanonischen Verteilung:

$$W(x y z u v w) d x d y d z d u d v d w = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{\mu(g x + u^2 + v^2 + w^2)}{2 T}} d x \dots d w,$$

oder, wenn wir wieder u, v, w gleich x, y, z setzen:

$$(114) \quad W(x y z x y z) d x \dots d x = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{\mu(x^2 + y^2 + z^2 + 3 k x)}{2 T}} d x \dots d x.$$

Es tritt also, wie das nach dem Ansatz (76) der kanonischen Verteilung zu erwarten ist, im Exponenten die gesamte Energie, nicht nur wie bisher die kinetische auf.

Aus dieser Gleichung ergeben sich interessante Spezialfälle. Fragen wir nämlich zuerst nach der Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül Geschwindigkeitskomponenten u, v, w (mit dem zugehörigen Intervall) unabhängig von seiner Lage besitzt, so erhalten wir diese durch Integration von (114) über alle Werte x, y, z , d. h. wir erhalten:

$$(117) \quad W(u v w) d u d v d w = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{\mu(u^2 + v^2 + w^2)}{2 T}} d u d v d w,$$

und das ist wieder das alte Maxwell'sche Verteilungsgesetz:

Auch in einem schweren Gas herrscht also an jeder Stelle die Maxwell'sche Verteilung. Demgemäß ist auch an jeder Stelle das mittlere Geschwindigkeitsquadrat \bar{v}^2 das nämliche, und schließlich auch die Temperatur T , die ja proportional \bar{v}^2 ist. Ein schweres Gas befindet also im Gleichgewichtszustande an allen Stellen die nämliche Temperatur.⁶⁾

Ganz ebenso können wir fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit sei, daß ein Molekül zwischen zwei Ebenen x und $x + dx$ enthalten sei, unabhängig von seiner Geschwindigkeit und unabhängig von Werten seiner y - und z -Koordinaten. Diese Wahrscheinlichkeit erhalten wir ganz analog durch Integration von (114) über alle Werte von u, v, w, y und z , die relevant sind. Das gibt, da die Integrationen einen konstanten Wert liefern:

$$(118) \quad W(x) dx = \text{Const.} \cdot dx,$$

⁶⁾ Dies ist früher vielfach (z. B. von Loschmidt) behauptet worden.

d. h. jede Lage x (und ebenso y) ist gleichwahrscheinlich. Die Konstante ist wieder auf die alte Art zu bestimmen. Wenn das Gefäß, in dem das Gas eingeschlossen ist, etwa durch die Ebenen $x = 0$ und $x = a$

begrenzt ist, so liefert das Integral $\int_0^a W(x) dx$ den Wert 1, da es die Gesamtheit der Wahrscheinlichkeiten, d. h. die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, daß das Molekül irgendeine der möglichen Lagen x hat; das ist aber die Gewißheit. Also ist

$$\int_0^a W(x) dx = 1 = \text{Const. } a;$$

also: $\text{Const.} = \frac{1}{a}$.

Mithin ist genauer nach (178):

$$(179) \quad W(x) dx = \frac{1}{a} dx.$$

Wird das Gefäß in der y -Richtung durch die Ebenen $y = 0$ und $y = b$ begrenzt, so ist entsprechend:

$$(180) \quad W(y) dy = \frac{1}{b} dy.$$

Die Resultate sind bezüglich der x - und y -Richtung deshalb so einfach, weil x und y nicht im Ausdruck des potentiellen Energie (176) auftreten. Anders bei der z -Achse.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül sich in einer Höhe zwischen z und $z + dz$ befindet, unabhängig von der Geschwindigkeit und dem Werte der x - und y -Koordinate, ist aus (176) durch Integrieren über alle möglichen Werte u , v , w , x und y zu erhalten. Es ergibt sich so:

$$(181) \quad W(z) dz = \text{Const. } e^{-\frac{mgz}{RT}} dz.$$

Diese Gleichung zeigt, daß keineswegs alle Lagen z gleichwahrscheinlich sind; je größer z , desto unwahrscheinlicher ist es, daß ein Teilchen diese Lage besitzt. Multiplizieren wir Gl. (181) mit R , der Gesamtzahl der Teilchen, so erhalten wir die wahrscheinliche Teilchenzahl $R W(z) dz$, die zwischen z und $z + dz$ zu erwarten ist:

$$(182) \quad R W(z) dz = \text{Const. } R e^{-\frac{mgz}{RT}} dz.$$

In dem hier betrachteten Falle befindet sich z. B. unsere Atmosphäre: Die Teilchenzahl, d. h. die Dichte und der Druck, nehmen mit wachsender Höhe ab. Gl. (182) ist in der Tat nichts anderes, als die barometrische Höhenformel, die wir aus rein hydrodynamischen Überlegungen bereits in Bd. I (pag. 166, Gl. (97)) hergeleitet hatten. Man überzeugt sich in der Tat leicht, daß beide Gleichungen identisch sind, wenn man die Konstante in (182) auf die übliche Weise bestimmt.

Diese Gleichung ist deshalb von außerordentlicher Wichtigkeit für uns, weil sie uns erkennen wird, die Konstante $k = k_B N$, also die Avogadro'sche Konstante N genau zu bestimmen. Denn wenn wir in (133) k konstant, etwa gleich 1 wählen, und die Molekülmassen in zwei Höhen x_1 und x_2 mit N_1 und N_2 bezeichnen, so ist:

$$(133) \quad \begin{cases} N_1 = \text{Const. } N \cdot e^{-\frac{M g x_1}{k}}, \\ N_2 = \text{Const. } N \cdot e^{-\frac{M g x_2}{k}}. \end{cases}$$

und durch Dividieren und Logarithmieren:

$$\log \left(\frac{N_1}{N_2} \right) = \frac{M g}{k} (x_1 - x_2)$$

oder, indem $x_1 - x_2 = H$ gesetzt wird:

$$(134) \quad k = \frac{M g H}{\log \frac{N_1}{N_2} - \log \frac{N_2}{N_1}} = \frac{R}{N}.$$

Auf diese Gleichung kann eine leichte Modifikation derselben werden, wir im folgenden zurückkommen.

Was wir oben über das Aufheben der potentiellen Energie im Exponenten des Verteilungsgesetzes im Falle der Schwerkraft gesagt haben, gilt offenbar ganz ebenso für beliebige, von einem Potential ableitbare Kräfte. Bedeutet Φ die durch äußere Kräfte erzeugte potentielle Energie eines Moleküls, so ist allgemein nach (174) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül Geschwindigkeitskomponenten zwischen

$$\begin{aligned} u \text{ und } u + du \\ v \text{ und } v + dv \\ w \text{ und } w + dw \end{aligned}$$

und Koordinaten zwischen

$$\begin{aligned} x \text{ und } x + dx \\ y \text{ und } y + dy \\ z \text{ und } z + dz \end{aligned}$$

beträgt:

$$(135) \quad W(x, y, z, u, v, w) dx \dots dw = \text{Const.} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2+\Phi)}{k}} dx \dots dw.$$

Diese Gleichung wird als das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz bezeichnet.

Auf noch einfachere Weise läßt sich dasselbe durch folgende Vorstellung gewinnen: Als System betrachten wir nicht ein Gas, sondern ein einzelnes Gasmolekül; mit Hilfe mehr oder weniger Gasmoleküle bilden wir das kanonische Ensemble; hier wird also ein Gas als eine kanonische Gesamtheit einzelner Moleküle aufgefaßt. Sind etwa die Moleküle punktförmig und erzeugt eine äußere Kraft die potentielle Energie Φ für

jedes klassischen Mikrosk., so ist die Menge Ω eines Systems der kanonischen Gesamtheit, d. h. eines Mikrosk.:

$$\Omega = E + \Phi = \frac{p}{2} (\alpha^2 + \alpha'^2 + \alpha''^2) + \Phi,$$

Der Phasenraum ist hier nur 6-dimensional¹⁾; sein Volumenelement

$$d\tau = (dx dy dz dp) (d\alpha d\alpha' d\alpha'').$$

Dieses Ω liefert hier die kanonische Verteilung für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Mikrosk. in $d\tau$ liegt, durch den Ausdruck:

$$W(\alpha \beta \gamma \alpha' \alpha'' \alpha'') d\tau = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{2(p^2 + p'^2 + p''^2) + 2\Phi}{kT}} d\tau,$$

d. h. die Gl. (185).

Auf dieselbe Weise hätte man natürlich auch die übrigen Resultate dieser Summe gewinnen können.

Eine etwas veränderte Form hat Einstein diesem Satz gegeben, die für viele Zwecke äußerst bequem ist.

Es sei zunächst eine kanonische Gesamtheit von Systemen mit der Energie $\Omega = E + \Phi$ gegeben, so daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein System der Reihe in das Volumenelement $d\tau$ des Phasenraums fällt, durch die Gleichung bestimmt ist:

$$(186) \quad W_1 d\tau = e^{-\frac{E + \Phi}{kT}} d\tau = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} d\tau = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{h\nu_0 + E}{kT}} d\tau.$$

Nun mögen auf dasselbe System noch Kräfte wirken, die eine Vermehrung der potentiellen Energie von Φ auf $(\Phi + \chi)$ erzeugen. Die Wahrscheinlichkeit, daß nunmehr ein System der kanonischen Gesamtheit im Phasenraum $d\tau$ liegt, ist:

$$(187) \quad W^* d\tau = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{h\nu_0 + E + \chi}{kT}} d\tau,$$

und der Vergleich mit (186) liefert das Ergebnis:

$$(188) \quad W^* d\tau = W_1 e^{-\frac{\chi}{kT}} d\tau.$$

Der erste Zustand des Systems wird dabei gewissermaßen als Normalzustand betrachtet; χ ist die potentielle Energie des Systems relativ zu diesem Normalzustand, oder die Arbeit, die geleistet werden muß, um das System aus dem Normalzustand in den gegebenen neuen überzuführen. Ist im Normalzustand die Wahrscheinlichkeit W_1 bekannt, so folgt die Wahrscheinlichkeit im veränderten Zustand aus Gleichung (188).

Dieser Satz, der natürlich dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetze äquivalent ist, erlaubt z. B., auf sehr einfache Weise unsere

¹⁾ Dies ist der Phasenraum für ein (punktähnliches) Mikrosk., von Unterscheid von dem allgemeinen Phasenraum, der von Ehrenfest als „ Γ -Raum“ bezeichnet wird, nennt man den „Mikro-Phasenraum“ bzw. den „ μ -Raum“.

stigen Ergebnisse über die Verteilung, dass schwerer Gases in verschleimter Höhe wieder zu gewinnen.

Wir denken uns zunächst ein in ein Gefäß eingeschlossenes Gas und mit einer sehr großen Zahl von Kugeln, d. h. mit einer kanonischen Gesamtheit gekörnt; äußere Kräfte, insbesondere die Schwerkraft, sollen zunächst nicht vorhanden sein: das ist der Normalzustand, von dem wir ausgehen. In diesem Normalzustande ist mit jeder Lage im Innern des Gefäßes und insbesondere jeder Wert von x gleichwahrscheinlich. Durch Integration über alle Koordinaten des Phasenraumes, mit Ausnahme der x -Koordinate eines beliebigen Molekuls, gewinnen wir aus der kanonischen Verteilung in die Wahrscheinlichkeit, daß das betrachtete Molekül zwischen den Ebenen x und $x + dx$ liegt, den Ausdruck:

$$(189) \quad W_1(x) dx = \text{Const.} \cdot dx.$$

Lassen wir nun die Schwerkraft wirken, so bekommt jedes Molekül einen Betrag potentieller Energie $\chi = \mu g x$ hinzu. Nun ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül zwischen x und $x + dx$ liegt, nach (189):

$$(190) \quad W^1(x) dx = W_1(x) e^{-\frac{\chi}{kT}} dx = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{\chi}{kT}} dx,$$

was genau mit dem Ausdruck (181) übereinstimmt. Damit ergeben sich auch alle früheren Folgerungen dieser Gleichung.

Für der Einsteinschen Formulierung (188) werden wir im folgenden noch weiteren Gebrauch zu machen haben.

III. Statistik und thermodynamische Wahrscheinlichkeit; allgemeine M -Funktion.

Die Wahrscheinlichkeiten, von denen in diesem Kapitel bisher die Rede war, sind in Sinne der Darlegungen des Kapitels IX statistische Wahrscheinlichkeiten eines Mikrozustandes. Wir können aber ganz analog wie im IX. Kapitel auch die Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes im allgemeinen Phasenraume definieren.

So denken wir uns den Phasenraum in kleiner gleiche Volumenelemente $\Delta\gamma$, die wir uns nummeriert denken: $\Delta\gamma_1, \Delta\gamma_2, \dots, \Delta\gamma_1, \dots$. Es ist nun ein bestimmter Mikrozustand gegeben, wenn bekannt ist, wie viele Systeme einer (kanonischen) Gesamtheit von im ganzen N Systemen in jedem einzelnen Elemente des Phasenraumes liegen. Es mögen z. B. N_1 in $\Delta\gamma_1, \dots, N_2$ in $\Delta\gamma_2, \dots$ vorhanden sein. Bezeichnen wir dann die A-priori-Wahrscheinlichkeiten, daß je ein bestimmtes System der Gesamtheit in $\Delta\gamma_1, \Delta\gamma_2, \dots, \Delta\gamma_1, \dots$ liegt, bzw. $w_1, w_2, \dots, w_1, \dots$, so ist die Wahrscheinlichkeit des oben definierten Mikrozustandes gegeben durch:

$$(191) \quad W_{\text{stat.}} = w_1^{N_1} \cdot w_2^{N_2} \cdot w_1^{N_1} \cdot \dots \cdot w_1^{N_1} \cdot \dots$$

Diesem Mikrozustande entspricht, genau wie früher, ein bestimmter Makrozustand oder thermodynamischer Zustand. Aber dieser Makrozustand kann auch noch durch sehr viele andere Mikrozustände realisiert

werden, deren Zahl sich genau wie früher durch geordnete Permutationen ergibt, da es nur auf die Zahlen $N_1, N_2, \dots, N_2, \dots$ des Systems ankommt, die in den einzelnen Volumenelementen $d\alpha_1, d\alpha_2, \dots, d\alpha_2, \dots$ liegen, nicht darauf, welche Systeme dies tun. Dementsprechend ist genau wie früher (Kap. IX, Gl. (84) auf pag. 483) die Wahrscheinlichkeit des Mikrozustandes gegeben durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten der ihn realisierenden Mikrozustände:

$$(136) \quad W_{\text{mikro}} = w_1^{N_1} w_2^{N_2} \dots w_1^{N_2} \dots = \prod_i \frac{N_i!}{N_i!}.$$

Der Faktor $\frac{N_i!}{N_i!}$ ist dabei die Anzahl der „Komplexionen“, die den Mikrozustand realisieren, und diese Zahl hatten wir früher und wollen wir auch jetzt als die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ des Mikrozustandes bezeichnen:

$$(136) \quad W_{\text{mikro}} = \frac{N_i!}{N_i!} \cdot \eta$$

weil wieder zu beachten ist, daß diese Wahrscheinlichkeit durch eine sehr große Zahl repräsentiert ist, im Gegensatz zu der mathematischen Wahrscheinlichkeit (99), die kleiner als 1 ist.

Nach dem Boltzmannschen Prinzip wird man also auch hier setzen müssen, um den Zusammenhang zwischen Entropie S und thermodynamischer Wahrscheinlichkeit W_{mikro} zum Ausdruck zu bringen, indem die Additivität der Entropie und die Multiplikativität der Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden:

$$(136) \quad S = k \log W_{\text{mikro}}.$$

Wir wollen davon sofort eine Anwendung auf ein obenerwähntes, keinen äußeren Kräften unterworfenen Gas von $N = N$ punktförmigen Molekülen machen, indem wir als „System“ ein Molekül, das Gas aber, die Gesamtheit der Moleküle, als kinematische Gesamtheit dieser Moleküle betrachten.⁷⁾ Im diesem Falle ist der Phasenraum offenbar 6-dimensional (3 Lagekoordinaten, 3 Impulse für jedes Molekül); das Volumenelement ist also:

$$(136) \quad d\tau = dx \, dy \, dz \, dv_x \, dv_y \, dv_z \, p^3.$$

Die Anzahlen der Moleküle, die je in einem Volumenelement $d\alpha_1, d\alpha_2, \dots, d\alpha_1, \dots$ liegen, sollen wie früher $N_1, N_2, \dots, N_2, \dots$ heißen. Dann erhalten wir nach (135) und (136) für die Entropie des Gases:

$$(136) \quad S = k [\log N! - \sum_i \log N_i!].$$

⁷⁾ Wird der Hilbert-Boltzmannsche Normalzustand zugrunde gelegt, so fällt der Faktor $N!$ im Zähler fort, vgl. die Anmerkung auf pag. 484.

⁸⁾ Hier wird also das „ μ -Raum“ als Phasenraum benutzt, vgl. die Anmerkung auf pag. 484.

Wenden wir das Bórlingsche Theorem an [Kap. IX, Gl. (76), pag. 450]:

$$(177) \quad R! = \sqrt{2\pi R} \left(\frac{R}{e}\right)^R,$$

was voraussetzt, daß die Zahlen R_i hinreichend groß sind, so folgt weiter:

$$(178) \quad S = k [\text{Const.} - \sum_i R_i \log R_i].$$

Setzen wir im Anschluß an unsere früheren Bezeichnungen im IX. Kapitel

$$(179) \quad R_i = P_i d\tau_i,$$

so geht (178) über in:

$$S = k [\text{Const.} - \sum_i P_i d\tau_i (\log P_i + \log d\tau_i)].$$

was, da $\log d\tau_i$ und $\sum_i P_i d\tau_i = R$ konstant sind, unter Zusammenfassung aller Konstanten geschrieben werden kann:

$$S = -k \sum_i P_i \log P_i d\tau_i + \text{Const.},$$

oder unter Verwendung der Summe in ein Integral:

$$(180) \quad S = -k \int P_i \log P_i d\tau_i + \text{Const.}$$

Diese Gleichung stimmt formal mit (76) und (77) des IX. Kapitels auf pag. 455 überein, ist aber viel allgemeiner, da sie für einen allgemeinen Phasenraum aufgestellt ist da dort, wo sie nur für den Geschwindigkeitsraum (u, v, w) bestimmt wurde.

Die Funktion

$$(181) \quad H = \int P_i \log P_i d\tau_i,$$

die in demselben Sinne eine Verallgemeinerung der dort eingeführten H -Funktion ist, wollen wir auch hier als (allgemeine) H -Funktion bezeichnen.

Auch in einer anderen Hinsicht ist die in (180) enthaltene Definition der Entropie allgemeiner als alle früheren Definitionen. Denn es ist ja immerwähig vorausgesetzt, daß der durch die Zahlen P_i charakterisierte Mikrozustand ein Gleichgewichtszustand sei; vielmehr haben wir die in (180) enthaltene Definition der Entropie als auch für Nichtgleichgewichtszustände gültig zu betrachten. Wir können dann umgekehrt aus (180) die Bedingung für das Gleichgewicht unserer statistischen Gasse finden. Das Resultat ist uns natürlich von vornherein bekannt: Die Moleküle müssen sich gleichmäßig über das zur Verfügung stehende Volumen des Gefäßes verteilen, und die Geschwindigkeiten der Moleküle müssen dem Maxwell'schen Verteilungsgesetze gehorchen. Dieses von Boltz bekannte Ergebnis wollen wir nun aus (180) nochmals herleiten.

Im Gleichgewichtszustande muß S für ein abgeschlossenes System, die Maximan, d. h. $\delta S = 0$ sein, wo das Zeichen δ eine Variation, mit den Bedingungsgleichungen des Systems verträgliche „Veränderung“ bedeutet. Also muß nach (503)

$$-\frac{1}{T} \delta S = \delta \int P_1 \log P_1 \cdot d\tau_1 = 0,$$

oder ausgeführt:

$$(505) \quad \int \delta P_1 (1 + \log P_1) \cdot d\tau_1 = 0.$$

Die Bedingungen des Systems lauten:

$$(506) \quad N = \int P_1 \cdot d\tau_1 = \text{Const.},$$

d. h. die Gesamtzahl der Moleküle bleibt konstant. Ferner muß die Gesamtenergie des (ja abgeschlossenen) Systems, die U heißen mag, konstant sein. Bezeichnet U_1 die Energie eines Moleküls in der 1 -ten Stelle, so muß also sein:

$$(507) \quad U = \int P_1 \cdot U_1 \cdot d\tau_1 = \text{Const.}$$

Die Variation dieser Bedingungen liefert:

$$(508) \quad \int \delta P_1 \cdot d\tau_1 = 0,$$

$$(509) \quad \int \delta P_1 \cdot U_1 \cdot d\tau_1 = 0.$$

Multiplicieren wir (508) mit einem Lagrangeschen Faktor α , (509) mit einem Faktor β und addieren zu (505), so erhalten wir als allgemeine Bedingung für einen Gleichgewichtszustand:

$$(510) \quad \int \delta P_1 (1 + \log P_1 + \alpha + \beta U_1) \cdot d\tau_1 = 0,$$

d. h.

$$\log P_1 = - (1 + \alpha) - \beta U_1 = \log A - \beta U_1,$$

wenn $-(1 + \alpha) = \log A$ gesetzt wird, oder:

$$(511) \quad P_1 = A \cdot e^{-\beta U_1}.$$

Die Werte der beiden Konstanten A und β können mit Hilfe der Gleichungen (506) und (507) bestimmt werden. Denn es muß ja nach diesem sein:

$$(512) \quad N = A \int e^{-\beta U_1} \cdot d\tau_1$$

und

$$(513) \quad U = A \int U_1 \cdot e^{-\beta U_1} \cdot d\tau_1.$$

Für ein einatomiges Gas z. B. ist für jedes Molekül

$$(514) \quad U_1 = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2);$$

also kann man (516) und (517) ausführlich schreiben, unter Berücksicht auf die Größe des Volumenelementes dx , nach (515) (der Index 2 wird jetzt als überflüssig fortgelassen):

$$(517) \quad N = N^2 A \iiint \iiint \iiint e^{-\frac{A}{2} (u^2 + v^2 + w^2)} dx dy dz dv dw dx,$$

$$(518) \quad U = N^2 A \iiint \iiint \iiint \left(\frac{1}{2} (u^2 + v^2 + w^2) \right) e^{-\frac{A}{2} (u^2 + v^2 + w^2)} dx dy dz dv dw dx.$$

Das dreifache Integral über dx , dy , dz ist einfach gleich dem Volumen V des Gefäßes, in dem das Gas eingeschlossen war; also folgt einfacher:

$$(519) \quad \frac{N}{V N^2 A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{A}{2} (u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw,$$

$$(520) \quad \frac{10}{V N^2 A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (u^2 + v^2 + w^2) e^{-\frac{A}{2} (u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw.$$

Nennen wir die resultierende Geschwindigkeit $c = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ und fassen wir Polarkoordinaten (r, θ, φ) ein, so können wir weiter schreiben:

$$(521) \quad \frac{N}{V N^2 A} = \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\frac{A}{2} r^2} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

und

$$(522) \quad \frac{10}{V N^2 A} = \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\frac{A}{2} r^2} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Durch die Integrale auf bereits bekannte zurückgeführt. Denn die Integrationen über θ und φ liefern in beiden Gleichungen den Faktor 4π , man erhält:

$$(523) \quad \frac{N}{V N^2 A} = 4\pi \int_0^\pi e^{-\frac{A}{2} r^2} r^2 dr$$

und

$$(524) \quad \frac{10}{V N^2 A} = 4\pi \int_0^\pi e^{-\frac{A}{2} r^2} r^2 dr.$$

Führt man schließlich noch durch die Substitution

$$\sqrt{\frac{A}{2}} r = t$$

ξ als Integrationsvariable ein, so folgt:

$$(200) \quad \frac{N}{V} p_{x,z} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\pi} \xi^3 d\xi$$

und

$$(201) \quad \frac{N}{V} p_{y,z} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\pi} \xi^3 d\xi.$$

Das erste der beiden Integrale hat bekanntlich den Wert $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$, das zweite ist gleich $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$. Daraus erhalten wir:

$$\frac{N}{V} p_{x,z} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

oder

$$\frac{N}{V} p_{x,z} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2} \sqrt{\pi}.$$

Die erste dieser Gleichungen liefert:

$$A = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{1/2},$$

die zweite dagegen, unter Benützung von (199):

$$(202) \quad \frac{1}{2} B = \frac{N}{V} \frac{U}{2},$$

und das ist nach dem Equipartitionssatzem gleich $\frac{1}{2}T$, so daß schließlich wird:

$$(203) \quad B = \frac{1}{2}T,$$

und durch Einsetzen dieses Wertes in (199) folgt schließlich für A :

$$(204) \quad A = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi} \frac{1}{2T} \right)^{1/2}.$$

In Gleichgewichtszustande erhalten wir also für die Anzahl $N_1 = P_1 d\tau_1$ der Moleküle, die in einem Volumenelement $d\tau$ des Phasenraumes liegen, nach (200), (202) und (204) den Wert:

$$(205) \quad N_1 = P_1 d\tau_1 = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi} \frac{1}{2T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mC^2}{2T} - \frac{mW}{2T}} dx dy dz dv dw.$$

Dabei ist der Faktor μ^3 des Volumenelementes $d\tau$ nach (194) mit der Konstanten A zusammengehangen worden.

Daraus ergibt sich nun sofort folgendes:

Die Zahl $dx dy dz$ der Moleküle, die $dx =$ unabhängig von ihrer Geschwindigkeit — im gewöhnlichen Laguerrenraum im Volumenelement $(dx dy dz)$ liegt, erhält man aus (205) durch Integration über alle Werte von

u, v, w , d. h. von $-\infty$ bis $+\infty$. Die richtige Auswertung liefert das Resultat:

$$d \cdot d x d y d z = \frac{h^3}{g} \cdot d x d y d z,$$

d. h. in der Volumeneinheit befinden sich

$$(385) \quad \nu = \frac{h^3}{g}$$

Moleküle; dieselben verteilen sich also im Gleichgewichtszustande gleichmäßig auf das Volumen V , wie behauptet wurde und wie es erwarten war.

Ebenso findet man durch Integration über alle Werte x, y, z die Zahl N der Moleküle, die Geschwindigkeitskomponenten zwischen u und $u + du, \dots$ und so weiter haben; da $\iiint d x d y d z = V$ ist, hat man

$$N = N \left(\frac{h^3}{g u^3 V} \right)^3 e^{-\frac{h^2}{4g} \left(\frac{u^2}{u^3} + \frac{v^2}{v^3} + \frac{w^2}{w^3} \right)} d u d v d w,$$

und daraus in bekannter Weise für die Zahl N_x derjenigen Moleküle, die eine resultierende Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ (ohne Rücksicht auf die Richtung) besitzen:

$$(387) \quad N_x = 4\pi N \left(\frac{h^3}{g u^3 V} \right)^3 e^{-\frac{h^2}{4g} c^2} c^2 dc,$$

was genau die Maxwell'sche Verteilung ist und mit (180) übereinstimmt, wie gleichfalls zu erwarten war.

123. Theorie des Sedimentationsgleichgewichtes in kolloidalen Lösungen.

Nachdem wir im vorhergehenden die allgemeine Theorie zu einem gewissen Abschlusse gebracht haben, wollen wir nun zur Besprechung wichtiger Einzelfälle übergehen, deren experimentelle Erforschung die wichtigsten Bestätigungen der kinetischen Auffassung gebracht hat.

Ein solcher Fall ist der folgende, dessen Theorie von Einstein herrührt und der von Perrin, Weizsäcker u. a. experimentell studiert worden ist.

In einer Flüssigkeit von dem spezifischen Gewichte σ_0 seien Teilchen von dem (größeren) spezifischen Gewichte σ suspendiert. Dies ist z. B. der Fall bei den sogenannten kolloidalen Metallösungen, Suspensionen von Gummi etc. Unter dem Einflusse der (schon jetzt der positiven z -Richtung wirkenden) Schwerkraft sollte man nach der gewöhnlichen thermodynamischen Auffassung erwarten, daß diese Teilchen sich am Boden niedersetzen („sedimentieren“). Nach der statistischen Auffassung jedoch ist keine Senkung eines Teilchens unmöglich, nur mehr oder weniger wahrscheinlich, so daß von diesem Standpunkte erwartet werden muß, daß man in allen Höhen Teilchen findet, allerdings in größeren Höhen weniger als in kleineren.

Die wahrscheinlichste Lage ist, wie man ohne Rechnung selbst einsehen, die am Boden des Gefäßes, und in der Mitte dieser mikroskopischsten Lage finden nun Schwankungen statt, wie wir es am Schluss des IX. Kap. als ausschlaggebend haben; zwischen der Wirkung dieser Schwankungen und der Schwere stellt sich eine Art Gleichgewicht ein, so daß nun in jeder Höhe im Durchschnitt eine konstante Teilchenzahl findet. Dieser Gleichgewicht nennt man das „Sedimentationsgleichgewicht“. Man vertritt schon hier die Ähnlichkeit dieses Falles mit dem in Nr. III behandelten des schweren Gases. In der Tat wird der gesamte Aufschluß der Theorie die völlige Übereinstimmung zwischen Beiden zeigen.

Wir denken uns nun N Teilchen in der Flüssigkeit ausgereiht, zwischen einer Einwirkung der Schwere. Einen dieser Teilchen betrachten wir als ein „System“, und die N Teilchen als eine kontinuierliche Gesamtheit dieser Systeme. Dann ist die Wahrscheinlichkeit $W_1(x) dx$, daß ein Teilchen (System) sich zwischen den Höhen x und $x + dx$ befindet, offenbar nach dem früheren gleich:

$$(187) \quad W_1(x) dx = \text{Const.} \cdot dx,$$

da eben jede Lage in der Flüssigkeit gleichwahrscheinlich ist (wegen der Abwesenheit äußerer Kräfte natürlich).

Jetzt möge die Schwere wirken. Das hat zur Folge, daß jetzt jedes Teilchen eine potentielle Energie

$$E = (s - s_0) g \cdot v \cdot x$$

erhält, wenn x seine Höhe und v sein Volumen ist. Dann wird nach dem Maxwell-Boltzmannschen Theorem in der Einsteinschen Formulierung (185) die Wahrscheinlichkeit $W^s(x) dx$ dafür, daß ein Teilchen zwischen x und $x + dx$ sich befindet:

$$W^s(x) dx = W_1(x) e^{-\frac{(s-s_0)g \cdot v \cdot x}{kT}} dx,$$

oder nach (187):

$$(188) \quad W^s(x) dx = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{(s-s_0)g \cdot v \cdot x}{kT}} dx,$$

wie der Sache nach offenbar wieder die barometrische Höhenformel (180) oder (181) ist, nur für diesen Spezialfall modifiziert.

Durch Multiplikation der Gl. (188) mit N , der Gesamtzahl der Teilchen, erhalten wir für die Zahl $N(x)$ der Teilchen zwischen x und $x + dx$:

$$(189) \quad N(x) = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{(s-s_0)g \cdot v \cdot x}{kT}} dx.$$

Die Bedeutung der Konstante ist leicht ersichtlich. Setzen wir $x = 0$, so haben wir:

$$(190) \quad N(0) = \text{Const.} \cdot dx,$$

es ist also die Teilchenzahl zwischen h und $h + \Delta h$, d. h. am Boden der Flüssigkeit. Densgemäß kann (303) geschrieben werden:

$$(303) \quad N(h) = N(h) e^{-\frac{(\rho - \rho_0)gh}{\rho_0 g}},$$

Durch Division mit V , dem Flüssigkeitsvolumen, kann man die entsprechenden Zahlen $n(h) = \frac{N(h)}{V}$ und $n(h) = \frac{N(h)}{V}$ pro Volumeneinheit einführen:

$$(304) \quad n(h) = n(h) e^{-\frac{(\rho - \rho_0)gh}{\rho_0 g}}.$$

Durch Logarithmieren folgt man:

$$(305) \quad \log \left(\frac{n(h)}{n(h)} \right) = \frac{(\rho - \rho_0)gh}{\rho_0 g} = \frac{(\rho - \rho_0)gh}{\rho_0 g} \cdot N$$

und diese Gleichung kann offenbar zur Bestimmung von N , der Avogadro'schen Zahl, dienen, denn ρ_0 , ρ , g , T können verhältnismäßig leicht experimentell bestimmt werden.

Dies ist zuerst von Perrin¹⁾ gethan (Fig. 58).

Die Grundlage der Veranschaulichung Perrins und seiner Nachfolger ist im wesentlichen die folgende:

In einer Kammer K ist die zu untersuchende kolloidale Lösung enthalten; sie wird von oben mittels eines Mikroskops M betrachtet. Da das Mikroskop gleichzeitig nur eine sehr dünne Schicht von einigen Tausendstel-



Fig. 58.

Mikroskopen schauf zu sehen gestattet, so ist dadurch die Konstante von h ziemlich genau geteilt. Die Höhe h wird einfach durch Verschieben des Mikroskopglases verändert.

Man erkennt zunächst aus (305), daß, wenn die verschiedenen eingestellten h eine arithmetische Reihe bilden, die Teilchenzahlen $n(h)$ eine geometrische Reihe bilden müssen. Dies hat Perrin loc. cit. in der Tat festgestellt, wie die folgende Tabelle belegt.

h in 10^{-4} cm	Const. $n(h)$ berechn.	Const. $n(h)$ beobachtet.
5	100	100
10	47	48
15	22,6	23
20	12	12,1

¹⁾ J. Perrin, *Les Atomes*, deutsch von Lottermoser, 1914, pag. 343.

In der zweiten und dritten Spalte sind die beobachteten und berechneten Werte $\nu(\vartheta)$ eingetragen, mit einem demartigen Proportionalitätsfaktor multipliziert, daß in der Höhe $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$ cm der Wert 100 resultiert. Man sieht, daß die Übereinstimmung der Beobachtung mit den Zahlen der letzten Spalte, die eine geometrische Reihe darstellen, ausgezeichnet ist. Eine zweite Beobachtungsreihe ergab die folgende Tabelle,

abw. 10^{-4} cm.	$\nu(\vartheta)$ beob.	$\nu(\vartheta)$ berechn.
0	1000	1000
5	840	855
11	690	698
19	505	509

die wieder das gute Übereinstimmung zeigt.

Durch Bestimmung der Größen λ , α , φ , T ergab sich bei den Perrin'schen Versuchen nach (204) die Zahl N :

$$N = 62,3 \cdot 10^{23}$$

während Wavignen, der die Versuche mit verbesserten Methoden wiederholte, den geringeren Wert

$$(205) \quad N = 60,81 \cdot 10^{23}$$

erhielt, der auf eine 1%, genau sein dürfte. Das ist eine glänzende Bestätigung der statistisch-mechanischen Auffassung, die ja zu einem ganz andern, aber durch die Erfahrung bestätigten, Resultat führt als die thermodynamische Theorie, wie wir am Anfang dieses Vortrags nachdrücklich festgestellt haben.

Im vorstehenden haben wir immer Gruppen von Teilchen beobachtet, da wir ja geradezu die Anzahl der Teilchen in verschiedenen Höhen feststellen. Würden wir dagegen nur ein Teilchen ins Auge fassen, so würden wir es im Laufe der Zeit auf- und absteigen sehen, und zwar wird es sich in größeren Höhen seltener und härter aufhalten als in tieferen der zeitliche Ablauf seiner Bewegung (die sog. Zeitgenauigkeit eines Teilchens) ist also ein getreues Abbild der Häufigkeitsverteilung einer Schaar von Molekülen, wie es der Anschauung der statistischen Mechanik entspricht.

Man erkennt hier besonders gut, daß die Naturvorgänge in Wirklichkeit reversibel sind. Denn nach der thermodynamischen Theorie muß das Teilchen sinken, wobei seine potentielle Energie durch Reibung in Wärme verwandelt wird (besonders der Entropie). Hier aber sehen wir noch den Fall häufig realisiert (ja sogar bei jedem Teilchen, wenn es hinreichend lange beobachtet wird), daß ein Teilchen in die Höhe steigt, entgegen dem klassischen oder Thomson-Planckschen Prinzip, indem es der Umgebung Energie (Wärmenenge) entzieht (Abnahme der Entropie).

Haben wir denn nicht in diesem Falle die Perpetuum mobile II. Art vor uns? Störung genommen gemäß! Aber dennoch ist es auf diese Weise nicht möglich, Gesamt-Wärmemenge der Umgebung (z. B. der Luft oder des Weltmeers) zu entziehen und in mechanische Arbeit zu verwandeln, wie von Smoluchowski zuerst klar auseinandergesetzt hat. Wir kommen auf diese Frage noch einmal am Schlusse dieses Kapitels zurück.

114. Theorie der Dichteschwankungen in Gasen und Lösungen.

Das in der vorhergehenden Nummer behandelte Problem bietet das erste Beispiel für das von der kinetischen Theorie verlangte Aufheben von Schwankungen um die thermodynamisch gebildete Gleichgewichtslage. Bereits bei einer früheren Gelegenheit haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß solche Schwankungen (zufolge der Stöße der Moleküle) auch bezüglich der gleichmäßigen Verteilung der Moleküle eines Gases auf das zur Verfügung stehende Volumen auftreten müssen. Und was für Gase gilt, muß auch für Lösungen, und zwar solche im gewöhnlichen Sinne des Wortes und sogenannte ideale Lösungen, gelten: Sowohl in Gasen als in Lösungen müssen daher Dichteschwankungen bzw. Konzentrationsschwankungen um die Gleichgewichtslage auftreten.

Die Theorie derselben ist zuerst von M. v. Smoluchowski¹⁾ entwickelt worden, dessen Darstellung wir uns hier anschließen. Die Methode Smoluchowskis beruht auf einer sehr glücklichen Anwendung des Maxwell-Boltzmannschen Satzes Gl. (103).



Fig. 16.

In Fig. 16 sei B ein sehr großer mit Gas gefüllter Ballon, der einen zylindrischen Ansatz von 1 cm^2 Querschnitt hat; derselbe ist nach außen verschlossen. In dem Ansatz befindet sich ein frei beweglicher gewichtloser Stempel S , der für Wärme vollkommen durchlässig ist, also das Gas in zwei Teile von stets gleicher Temperatur teilt; links von S in dem

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, pag. 456, 1911. Ann. der Phys. 38, pag. 261, 1902. In der ersten Arbeit bezieht sich Smoluchowski direkter Fluktuationsschwankungsbetrachtungen, in der zweiten statistischer Überlegungen, die im Grunde von Boltzmann führen. Die obige Darstellung entlehnt sich an der zweiten Arbeit an.

zylindrisches Ansatze sei gerade eine Menge von 1 Gramm des Gases abgetrennt. Wenn das Gas im Ballon M die Temperatur T_0 und den Druck p_0 besitzt, so muß auch das eine Gramm des Gases links vom Stempel die nämliche Temperatur T_0 und denselben Druck p_0 besitzen, da der Stempel der Temperaturgleich nicht hindert und frei beweglich ist. Die Entfernung x des Stempels vom festen Ende muß dann gleich $x_0 = v_0$ dem zu p_0 und T_0 gehörigen spezifischen Volumen des Gases sein $\left[v_0 = \frac{RT_0}{p_0} \right]$.

Da nun diese Gleichgewichtslage werden Schwankungen erleiden muß die Moleküle des Gases links und rechts auf N aufzuteilen und dem Stempel Laplace mitteilen. Da diese Stöße sich nur im Mittel ausgleichen, nicht erst in jedem Moment sich das Gleichgewicht halten, wird der Stempel kleine Bewegungen um seine Normallage ausführen. Er sei etwa in einem bestimmten Moment durch die Stöße so verschoben, daß links vom Stempel das Gas das spezifische Volumen v eingenommen habe, d. h. die Stempelstellung $x = v$ geworden sei; auf der rechten Seite (in M) hat sich dann wegen der Größe von M weder der Druck p_0 noch die Temperatur T_0 merklich geändert; links dagegen wird der Druck von p_0 in einen andern Wert p übergegangen sein, während die Temperatur unverändert T_0 geblieben ist. Es wirkt also eine zurücktreibende Kraft $F = (p - p_0)$ auf den Stempel, und wir können infolgedessen ohne weitere sagen, daß eine Verschiebung des Stempels um dv unwahrscheinlicher ist, je größer sie ist; denn um so größer ist dann ja auch die zurücktreibende Kraft $F = (p - p_0)$ auf den Stempel. Es gilt nun, für die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Stempelschichtung, oder seines Ausganges, für die Wahrscheinlichkeit, daß das spezifische Volumen des Gases links vom Stempel zwischen v und $v + dv$ einen bestimmten Ausdruck an findet.

In diesem Zweck haben wir von oben auf den Stempel eine der zurücktreibenden Kraft F entgegengesetzt gleiche $F' = (p_0 - p)$ wirken, die also zusammen mit der zurücktreibenden Kraft F bewirkt, daß der Stempel vollkommen kräftefrei ist, also mit gleicher Wahrscheinlichkeit jede Stellung $x = v$ einnehmen kann. In diesem modifizierten Falle ist also die gesuchte Wahrscheinlichkeit $W_1(v) dv$ offenbar:

$$(186) \quad W_1(v) dv = \text{Const. } dv.$$

Wenn wir jetzt die Konstante F durch eine entgegengesetzt gerichtete $-F' = (p - p_0) = F$ wieder aufheben, so haben wir den alten Zustand wieder, der sich dadurch von dem bisher betrachteten modifizierten unterscheidet, daß nunmehr auch die Kraft $-F' = F$ wirkt, d. h. eine gewisse potentielle Energie Z des Stempels infolge dieser Kraft $-F' = F$ vorhanden ist. Diese potentielle Energie hat offenbar den Wert:

$$(187) \quad Z = - \int_0^v (p - p_0) dv;$$

denn danach ist $-\frac{\partial Z}{\partial v} = p - p_0 = F = -F'$, wie es sein soll.

Dann aber ist der Maxwell-Boltzmannsche Satz in der Form (187) anwendbar. Nach ihm ist die gesuchte Wahrscheinlichkeit $W^*(v) dv$ für ein bestimmtes spezifisches Volumen v :

$$W^*(v) dv = W_0(v) \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{M}{R} \frac{v^2}{T}} dv = e^{-\frac{1}{2} \frac{M}{R} \frac{v^2}{T}} dv,$$

wo e eine Konstante bedeutet, oder nach Einführung von x aus (187):

$$(188) \quad W^*(v) dv = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^v (v-v_0) dv \quad dv = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^v (v-v_0) dv \quad dv.$$

Diese Gleichung können wir schreiben:

$$(189) \quad W^*(v) dv = e^{-\frac{1}{2} \frac{M}{R} \frac{v^2}{T}} \int_0^v (v-v_0) dv,$$

und darin ist $\frac{M}{R}$ offenbar die Zahl r der Moleküle pro Gramm, d. h. die in unserem Falle vorhandene Molekülnzahl. Mit Einführung dieser Größe r läßt sich also schreiben:

$$(190) \quad W^*(v) dv = e^{-\frac{1}{2} \frac{M}{R} \frac{v^2}{T}} \int_0^v (v-v_0) dv.$$

Wir betrachten nun kleine Abweichungen vom Gleichgewichtszustande, d. h. v von v_0 nur als sehr wenig verschieden. Das Integral

$\int_0^v (v-v_0) dv = f(v)$ ist eine Funktion einer kleinen Grösse v , und wir wollen es nach Potenzen von $(v-v_0)$ entwickeln. Das geht offenbar:

$$\begin{aligned} \int_0^v (v-v_0) dv = f(v) &= f(v_0) + f'(v_0)(v-v_0) + \frac{1}{2!} f''(v_0)(v-v_0)^2 \\ &+ \frac{1}{3!} f'''(v_0)(v-v_0)^3 + \frac{1}{4!} f^{(4)}(v_0)(v-v_0)^4 + \dots \end{aligned}$$

oder, nach Einsetzen der Werte:

$$(191) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^v (v-v_0) dv &= \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{v_0} \frac{v-v_0}{1} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_{v_0} \frac{v-v_0}{2 \cdot 1} \\ &+ \left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3} \right)_{v_0} \frac{v-v_0}{3 \cdot 2 \cdot 1} + \dots \end{aligned} \right.$$

Im allgemeinen wird man mit dem ersten Gliede auskommen; doch werden wir nachher einen wichtigen Fall kennen lernen, in dem gerade das Glied vierten Grades ausschlaggebend ist.

Für Beschreibung auf das erste Glied ist also nach (191):

$$(192) \quad W^*(v) dv = e^{-\frac{1}{2} \frac{M}{R} \frac{v^2}{T}} \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{v_0} \frac{v-v_0}{1} dv.$$

Damit ist die gestellte Aufgabe gelöst. Denn Gl. (342) gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß n Moleküle einem Raume einschweben, der einem spezifischen Volumen zwischen v und $v + \Delta v$ entspricht, wobei der Druck gleich p , und das „normale“ spezifische Volumen gleich v_0 ist.

Führt man noch nach Smoluchowski die sogen. „Verdichtung“ δ ein durch die Definition:

$$(343a) \quad \frac{v}{v_0} = 1 + \delta,$$

woraus:

$$(343b) \quad \Delta v = v_0 \cdot \Delta \delta$$

folgt, so haben wir statt der Gleichung (342) auch:

$$(344) \quad W^n(\delta) \Delta \delta = a e^{\frac{15 n \delta^2}{16 \sqrt{\pi}}} \left(\frac{v_0}{v} \right)^n \cdot \Delta \delta.$$

Der Wert $\left\{ \frac{\partial p}{\partial v} \right\}_p$ ist gemäß der Zustandsgleichung des Gases zu bestimmen. Im einfachsten Falle, daß das Gas ein ideales ist, ist also $\left\{ \frac{\partial p}{\partial v} \right\}_p = - \frac{p}{v}$, was mit (344) die einfache Formel ergibt:

$$(345) \quad W^n(\delta) \Delta \delta = a e^{-\frac{15 n}{16} \delta^2} \cdot \Delta \delta.$$

Wir wollen zunächst mit dieser Formel, also der Voraussetzung eines idealen Gases, weiterrechnen. Die Konstante a ergibt sich aus der Bedingung, daß die Summe aller Wahrscheinlichkeiten gleich 1 sein muß; also:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W^n(\delta) \Delta \delta = 1 = a \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{15 n}{16} \delta^2} \Delta \delta.$$

Es ergibt sich daraus (das Integral wurde schon mehrfach berechnet):

$$a = \sqrt{\frac{n}{15 \pi}},$$

so daß endlich aus (345) wird:

$$(346) \quad W^n(\delta) \Delta \delta = \sqrt{\frac{n}{15 \pi}} \cdot e^{-\frac{15 n}{16} \delta^2} \cdot \Delta \delta.$$

Man sieht aus dieser Gleichung zunächst, daß Dichteschwankungen wirklich möglich sind und in welchem Betrage sie möglich sind: je größer δ , desto weniger wahrscheinlich ist es, daß dieser Wert δ eintritt, obwohl er bei hinreichend langer Beobachtungsdauer notwendig eintreten muß, da die Wahrscheinlichkeit dafür zwar klein, aber nicht absolut gleich Null ist. Die mittlere Verdichtung $\bar{\delta}$ ist natürlich gleich Null, da positive und negative Veränderungen gleichwahrscheinlich sind; das geht auch schon aus der Definition von $\bar{\delta}$ hervor:

$$\bar{\delta} = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta W^n(\delta) \Delta \delta = \sqrt{\frac{n}{15 \pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta e^{-\frac{15 n}{16} \delta^2} \Delta \delta,$$

da das Integral gleich Null ist. Dagegen können wir nach dem Mittelwertsatz des absoluten Betrages $|\bar{\delta}|$, also nach der Größe $|\bar{\delta}|$ fragen. Diese ist offenbar gegeben durch:

$$(347) \quad |\bar{\delta}| = \int_{-\infty}^{+\infty} |\delta| W^2(\delta) d\delta = 2\sqrt{\frac{\pi}{T_2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2}x^2} \delta d\delta,$$

und das liefert den Wert:

$$(348) \quad |\bar{\delta}| = \sqrt{\frac{\pi}{T_2}}.$$

Damit kann man die Größe der mittleren Dichteschwankung berechnen, wenn die Zahl n gegeben ist. Da in 1 Mol eines Gases $N = 60,8 \cdot 10^{23}$ Moleküle vorhanden sind und 1 Mol bei Normalbedingungen ein Volumen von 22,411 cm einnimmt (vgl. Nr. 21), kommen bei $T_2 = 273^\circ$ und $p_2 = 76$ cm Hg auf ein Kubikcentimeter $\frac{60,8 \cdot 10^{23}}{22,411} = 2,7 \cdot 10^{24}$ Moleküle. Für eine solche Zahl $n = 2,7 \cdot 10^{24}$ erhalten wir aus (348):

$$|\bar{\delta}| = 1,5 \cdot 10^{-10},$$

d. h. in diesem Falle beträgt die mittlere Dichteschwankung rund $5 \cdot 1,5 \cdot 10^{-10} = 8$ Millionstel der normalen Dichte, ist also völlig unmerklich. Aber schon bei mikroskopisch noch wahrnehmbaren Dimensionen wird $|\bar{\delta}|$ merklich. Nehmen wir einen Würfel von $(0,5 \cdot 10^{-4})^3$ cm — diese Größe ist eben noch mikroskopisch wahrnehmbar — so ist die Zahl $n = 2,7 \cdot 10^{24} \cdot 0,5 \cdot 10^{-12} = 2,7 \cdot 10^2$. Dafür wird bereits

$$|\bar{\delta}| = 1,5 \cdot 10^{-4},$$

d. h. hier beträgt die Schwankung schon über 1 Promille, und sie wird um so größer, je kleiner der betrachtete Raum ist. Der Nachweis für dies ist allerdings sehr schwierig und war bis vor kurzem noch nicht gemacht, bis es Smoluchowski gelang, auf optischem Wege zum Ziele zu gelangen, worauf wir weiter unten eingehen werden. Allein diese Betrachtungen gelten ja ganz ebenso für kolloidale Lösungen — ein Kolloidteilchen ist ja nach der statistischen Auffassung von einem Molekül grundsätzlich gar nicht verschieden — und hier ist es vorläufighin nicht möglich, durch Zählung der Teilchen die Schwankung der Konzentration, d. h. der Dichte der kolloidalen Teilchen, festzustellen. Allerdings ist bei diesen Lösungen n eine sehr kleine Zahl (hierher war es immer eine sehr große Zahl), was gewisse Modifikationen der Smoluchowskischen Formeln bedingt, auf die wir hier aber nicht eingehen wollen, da es uns hier nur um Prinzipielle ankommt.

Svedberg, Westgren u. a. haben nun tatsächlich diese Konzentrationschwankungen beobachtet, und es sei ein Teil einer Svedbergschen Beobachtungsreihe²⁾ wiedergegeben. Dabei wurden in einem be-

²⁾ The Svedberg, Die Kinetik der Moleküle, Leipzig 1923, Abnd. Vorfageresicht, pag. 140.

stimmte abgegrenzten Teilraum der halbkugligen Lösungsmenge durch den Mikroskop nachstehender folgende Teilchenzahlen gezählt (es wurde in der Miste 30mal beobachtet):

190000000	243001001	130110011
301000000	400410000	140100000
000000000	111000000	
401000000	011100011	

Man scheint diesem nur mit der Tatsache der Konzentrationschwankungen. Aber auch der ganze Verlauf geht ganz nach den binomialverteilenden Gleichungen vor sich, so daß wir eine gewisse glänzende Bestätigung der statistischen Theorie vor uns haben. In der folgenden Fig. 77 ist die obige Reihe Beobachtungen graphisch dargestellt, indem die Abszissen die Teilchen, die Ordinaten die Teilchenzahlen aufgetragen sind.

Häufigkeit	Anzahl
0	15
1	30
2	24
3	14
4	8
5	3
6	1
7	0
8	0

Die mittlere Teilchenzahl (die normale Mittel) beträgt hier $\mu = 1,74$; aber die Häufigkeit der verschiedenen Teilchenzahlen gibt die vollständige Tabelle Aufschluß. Man erkennt, daß die (mittelmäßig verteilte) Kurve der Fig. 77 von ganz demselben Charakter ist, wie das Modell der H-Kurve, das in Fig. 70 auf S. 474 wiedergegeben ist. In der Tat können wir auch ebensoviele die Kurve Fig. 77 als Modell der H-Kurve betrachten. Es heißt in Fig. 77 nur der steile Abstieg, der einem unwahrscheinlichen Zustande folgt, da wir hier eben von einem wahrscheinlichsten wahrscheinlichen Zustande ausgehen, während wir in Fig. 70 einen ganz unwahrscheinlichen Anfangszustand gewählt hatten.

Wie bereits schon bemerkt, ist es unter normalen Verhältnissen bei einem Gase sehr schwierig, einen direkten Nachweis der Nichtschwankungen zu führen. Es ist indessen dem Schürfstein und der Experimentierkunst Smoluchowski gelungen, diesen Nachweis indirekt zu erbringen.

Lichtwellen nämlich, die ein geformloses Medium durchsetzen, werden infolge der Verteilungen und Verdichtungen eine teilweise Beugung erleiden, die um so stärker ist, je kleiner die Wellenlänge der Strahlung ist; die Theorie zeigt, daß die Intensität des gebeugten Lichtes ungefährst proportional der vierten Potenz der Wellenlänge ist. Wenn also das auftretende Licht weißes Tageslicht ist, so ist in dem gebeugten Lichte die blaue Farbe stark vorherrschend; dies ist die Erklärung des Himmelsblaus, die ursprünglich von Lord Rayleigh in etwas anderem Sinne gegeben wurde. In seiner letzten Experimentalarbeit ist es Smoluchowski¹⁾ gelungen, in ganz neuen Gases direkt im Laboratoriumsversuch diese Beugungserscheinung nachzuweisen.²⁾

Diese Beugungsphänomene, die im allgemeinen sehr schwach ist, kommt nun zu starker Entwicklung im kritischen Punkte eines Gases. Der kritische Punkt ist bekanntlich (vgl. Kap. II, S. 54, Gl. (76) pag. 130) dadurch charakterisiert, daß die kritische Isotherme ($T_c = T_c$) in demselben eine horizontale Tangente und einen Wendepunkt besitzt, d. h. daß

$$(346) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_c = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_c = 0$$

Gehen wir also jetzt, da die Voraussetzung kleiner Gase fallen gelassen werden muß, auf die allgemeine Gleichung (340) zurück, so können wir in (341) gemäß (346) die Entwicklung bis zu dem Gliede vierten Grades treiben, da alle vorherigen Glieder im kritischen Punkte verschwinden. Es ist also nach (340), (342) und (343):

$$(347) \quad W^2(p) dv = a v \frac{v^2}{T_c^2} \left(1 + \frac{v}{T_c}\right) \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_c dv.$$

Setzen wir wieder die Verdichtung $\delta = \frac{v}{v_c} - 1 = \frac{v}{v_c} - 1$ ein, so folgt:

$$(348) \quad W^2(\delta) d\delta = a v \frac{v^2}{T_c^2} \left(1 + \frac{v}{T_c}\right) \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_c d\delta$$

wobei wir jetzt abgesehen statt v_c den Buchstaben v_0 setzen.

Legen wir die v. d. Waalsche Zustandsgleichung zugrunde, so ist im kritischen Punkte [Kap. II, Gl. (76) pag. 130]:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_c = -\frac{1}{3v_c^2} \frac{a}{b^2} = -\frac{27}{4} \frac{p_c}{v_c^2},$$

und damit wird die letzte Gleichung:

$$(349) \quad W^2(\delta) d\delta = a v \frac{v^2}{T_c^2} \left(-\frac{27}{4}\right) d\delta.$$

¹⁾ M. v. Smoluchowski, Bull. de l'Acad. de Canada, 1914, pag. 114.

²⁾ Mit Hilfe einer Rayleighschen Theorie des Himmelsblaus hat in sehr reiner Form (auf dem Fik von Thomson) Dandner 1914 den Wert $64 \cdot 10^{10}$ für die Avogadro'sche Zahl erhalten; auf dem Mount Wilson hat 1914 Fowler den noch genauer bestimmten Wert $63,5 \cdot 10^{23}$. Vgl. weiter oben auf pag. 538 den Wert von Wiergren.

Diese Gleichung unterscheidet sich sehr wesentlich von der früheren (346), vor allem wegen dadurch, daß hier δ^2 im Exponenten auftritt, in (346) dagegen δ^3 . Die Konstante a bestimmt sich wieder durch die Forderung:

$$a \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\delta^2}{2\alpha}} d\delta = 1.$$

Durch die Substitution

$$\sqrt{\frac{\delta^2}{2\alpha}} \delta = \xi$$

kann diese Gleichung in die Form übergeführt werden:

$$(352) \quad a \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 2a \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 1,$$

und das letzte Integral kann vermittle der Γ -Funktion²⁾ ausgedrückt werden. Es ist nämlich in der Legendreschen Bezeichnung:

$$(353) \quad \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right).$$

Folglich nach (352):

$$2a \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 1,$$

also:

$$a = \frac{\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}}{2\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}.$$

Damit wird (352) so:

$$(354) \quad W^2(\delta) d\delta = \frac{\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}}{2\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} e^{-\frac{\delta^2}{2\alpha}} d\delta.$$

Für den Mittelwert des Absolutbetrags $|\delta|$ erhalten wir damit:

$$|\overline{\delta}| = \frac{\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}}{2\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \int_{-\infty}^{+\infty} |\delta| e^{-\frac{\delta^2}{2\alpha}} d\delta = \frac{\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \int_0^{\infty} \delta e^{-\frac{\delta^2}{2\alpha}} d\delta,$$

oder, wenn $\delta^2 = \xi$ gesetzt wird:

$$|\overline{\delta}| = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \int_0^{\infty} \xi e^{-\frac{\xi}{2\alpha}} d\xi.$$

²⁾ Vgl. etwa Fuchs-Knabe, Funktionentabelle usw. pag. 26.

oder endlich vermittle der Substitution

$$\sqrt[3]{\frac{3\pi}{4}} \xi = \eta,$$

$$|\bar{\delta}| = \frac{1}{2} \frac{\sqrt[3]{\frac{3\pi}{4}}}{\Gamma(\frac{3}{2})} \sqrt[3]{\frac{3\pi}{4}} \int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta,$$

und das letzte Integral ist, durch eine Γ -Funktion ausgedrückt, gleich $\Gamma(\frac{1}{2}) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$. Also folgt endlich:

$$|\bar{\delta}| = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{3\pi}{4}} \cdot \frac{\Gamma(\frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2})}.$$

Nach den Tabellen in Jahnske-Borde, Functionentafeln, findet man leicht $\Gamma(\frac{1}{2}) = 0,8862$, während $\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ ist. Dann ergibt sich schließlich:

$$(346) \quad |\bar{\delta}| = \frac{1,05}{\rho_0}.$$

Der charakteristische Unterschied gegen die frühere Gleichung (343) besteht darin, daß hier die vierte Wurzel aus ν auftritt, dort die Quadratwurzel. Das bedeutet schon bei relativ großen Werten von ν eine erhebliche Dichteschwächung, wie folgendes Beispiel Smoluchowski zeigt:

Im Kubus einer Lichtwellenlänge von $0,6 \cdot 10^{-6}$ cm sind unter Normalbedingungen enthalten $\nu = 5 \cdot 10^{19}$ Moleküle, und daher wird hier nach der alten Gleichung (343):

$$|\bar{\delta}| = 5,5 \cdot 10^{-11}.$$

Berechnen wir nun die Zahl ν im gleichen Volumen bei dem kritischen Punkte eines für Äthyläther. Da der kritische Druck p_k ungefähr 45 Atmosphären, die kritische Temperatur T_k ungefähr 300° abs. beträgt, findet man hier für $\nu = 5,5 \cdot 10^9$. Für $|\bar{\delta}|$ ist nun die neue Formel (346) anzuwenden, und diese liefert $|\bar{\delta}| = 5,5 \cdot 10^{-10}$. Der mittlere Dichteschwächungsfaktor beträgt jetzt also nur etwa $1,6\%$.

Diese große Dichteschwächung macht sich nun beim kritischen Punkte eines Gasen bemerkbar, indem beim Durchströhen mit Licht eine besonders starke Beugung, sogenannte „Opaleszenz“ auftritt. Diese war schon seit langem bekannt, aber nicht erklärt. Erst Smoluchowski hat die obige Deutung gegeben. Einstein¹⁾ hat dann noch eine Berechnung der Intensität des gebeugten Lichtes geliefert, die von Kretsch²⁾ auch experimentell vollkommen bestätigt werden ist. —

Am Schluß der vorigen Nummer haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß die dort besprochene Streuung im Gegensatz zu der sog-

¹⁾ Einstein, Ann. d. Phys. 86, pag. 1204, 1926.

²⁾ Kretsch, Ann. d. Phys. 86, pag. 567, 1926.

statistisches Forderung der zweiten Hauptformel steht. Genauso dasselbe gilt hier. Denn wie wir in Nr. 112 noch ausdrücklich hervorgehoben haben, muß im Gleichgewichtsstande das Gase (Maximum der Entropie) die Dichte in allen Teilen des Volumens dieselbe sein. Jede Dichteschwankung also bedeutet eine Abnahme der Entropie, d. h. demnach entsprechend der Auffassung der kinetischen Theorie, einer entgegen der Forderung der kinetischen Thermodynamik. Man sieht bei unserem Beispiel besonders leicht ein, daß es im Prinzip möglich scheint, ein Perpetuum mobile zweiter Art mit Hilfe der Dichteschwankungen zu konstruieren. Denn mit Hilfe geeigneter Ventile und dergleichen könnte man diese Dichteschwankungen gewissermaßen „ausnutzen“ oder „erlösen“, und denselben Vorgang zur Arbeitsleistung benutzen. Damit hätten wir z. B. der Luft Wärmeentzug entzogen und sie in Arbeit verwandelt, d. h. einen Prozeß realisiert, der nichts weiter betrifft, als die Abführung eines Reservoirs und die äquivalente Hebung einer Last, d. h. eines nach dem Thomson-Planckschen Prinzip unmöglichen Prozeß. Daß eine wirkliche Ausführung dieser Konstruktion danach prinzipiell unmöglich ist, so daß die Folgerungen der kinetischen Thermodynamik im Großen zu Recht bestehen, hat Smoluchowski zuerst gezeigt. Wir geben am Schluß dieses Kapitels darauf ein.

Eine eingehende Darstellung der Rolle, die die Schwingungseigenheiten überhaupt in der modernen Physik spielen, hat R. Färd¹⁾ gegeben; der Leser sei wieder weitere Information auf diesen Punkt, verwiesen.

113. Theorie der Brownischen Molekularbewegung.

Es ist nur ein anderer Ausdruck für die ständige Teilnahme der Konzentrationsschwankungen, wenn wir sagen, daß jedes einzelne suspendierte Teilchen eine unregelmäßige Bewegung ausführt und zwar infolge der Stöße der umgebenden Moleküle. Ohne eine solche Bewegung wäre ja eine Konzentrationsveränderung gar nicht möglich.

Tatsächlich ist diese unregelmäßige, hin und her schwebende Bewegung suspendierter Teilchen schon lange bekannt: sie wurde 1827 von dem Betrachter Brown entdeckt und führt nach ihm den Namen „Brownische Molekularbewegung“²⁾. Dagegen ist eine Theorie dieser nachwiderständigen Erscheinung erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit gegeben worden. Früher reichte man nämlich den Grund der fortwährenden Bewegung dieser suspendierten Teilchen entweder in Temperaturinhomogenitäten der um-

¹⁾ R. Färd, Physik. Zeitschr. 28, pag. 335, 1923.

²⁾ Als historisch interessant sei bemerkt, daß die Brownische Molekularbewegung schon unmittelbar nach ihrer Entdeckung die Aufmerksamkeit von Gauss erregt hat, der sich von dem Wiener Astronomischen Schwanenher als Mithridat und eine Suspension von Querschnitt machen ließ, um sie selbst zu beobachten. Vgl. den darauf bezüg. Teil der Korrespondenz zwischen Gauss und Schwanenher in dem von mir herausgegebenen physikalischen Nachlaß Gaussens. Gauss, Ges. Werke, Bd. XI, 1, pag. 55 u. 56, XII, pag. 595.

gebenden Flüssigkeit oder in anderen äußeren Einflüssen. Erst die systematischen Versuche von Ch. Wiener und G. G. Bolyardie die Erkenntnis zutage, daß die Brownsche Bewegung durch die Stöße der Moleküle der umgebenden Flüssigkeit bzw. des umgebenden Gases verursacht sein müsse. Einstein und Smolachowski haben dann 1906 im wesentlichen die-
selbe Formel auf Grund ihrer kinetischen Auffassung (wenn auch nach ganz verschiedenen Methoden) abgeleitet, und diese Einstein-Smolachowskische Formel ist durch Versuche von Perrin, Svedberg, Sedlitz u. a. in der vollkommensten Weise bestätigt worden.

Wir wollen folgende Ableitung der Einsteinschen Formel geben, die später von Langevin gegeben wurde, weil sie am anschaulichsten zum Ziele führt. Sie gibt daher nicht den tiefen Einblick in die Details der Erscheinung, wie ihn die Einsteinsche und namentlich die Smolachowskische Theorie vermittelt.

Langevin geht von der Vorstellung aus, daß auf ein suspendiertes Teilchen von der Masse μ zwei Sorten von Kräften wirken, von denen man die erste zu einer „Reibungskraft“ proportional seiner Geschwindigkeit zusammenfassen kann, während in der andern Sorte alle übrigen Einflüsse der Moleküle der umgebenden Flüssigkeit zusammengefaßt werden. Es läßt sich nicht leugnen, daß diese Trennung etwas künstlich ist. Denn auch die sogenannte Reibungskraft kommt doch schließlich nur durch die Stöße der Flüssigkeitsmoleküle zustande, wie wir im letzten Kapitel ja ausführlich besprochen haben. Diese Trennung stellt eigentlich eine Vermischung zweier Gesichtspunkte vor, nämlich des statistisch-mechanischen und der Kontinuumsmechanik der gewöhnlichen Hydrodynamik. Trotzdem hat der Erfolg gezeigt, daß diese Trennung doch wohl begreut werden kann.

Für die Bewegung irgendeines Teilchens in einer bestimmten, also beliebigen Richtung, die wir als x -Richtung wählen können, gilt also nach Langevin die Gleichung von der Form:

$$(357) \quad \mu \ddot{x} = -f \dot{x} + X.$$

Dabei bezeichnet $(-f \dot{x})$ die x -Komponente der „Reibungskraft“, X diejenige aller übrigen Einflüsse zusammen. Wird diese — ganz ähnlich wie beim Virialtheorem — mit x multipliziert, so folgt:

$$\mu x \ddot{x} = -f x \dot{x} + X x,$$

oder:

$$(358) \quad \mu x \ddot{x} = -\frac{1}{2} f \frac{d(x^2)}{dt} + X x.$$

Ferner kann man für $\mu x \ddot{x}$ schreiben:

$$\mu x \ddot{x} = \frac{\mu}{2} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{d(x^2)}{dt} \right\} - \mu \dot{x}^2,$$

so daß (358) übergeht in:

$$(359) \quad \frac{\mu}{2} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{d(x^2)}{dt} \right\} - \mu \dot{x}^2 = -\frac{f}{2} \frac{d}{dt} (x^2) + X x.$$

Eine solche Gleichung bilden wir für alle Teilchen, die in der Phasezeit suspendiert sind, und nun bilden wir das (numerische) Mittel des obigen Ausdrucks für alle Teilchen:

$$\frac{r}{2} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle \right\} - \overline{p \cdot x^2} = - \frac{r}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle + \overline{X \cdot x}.$$

Es wird nun angenommen (was streng genommen eines bewiesenen Satzes bedürfte), daß der Mittelwert $\overline{X \cdot x}$ verschwindet, weil die Kraft X sich ganz unregelmäßig sich ändert. Ferner ist nach dem Äquivalenztheorem

$$\overline{p \cdot x^2} = \frac{2}{3} T = \frac{R}{2} T,$$

so daß wir schließlich erhalten, da noch $\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \vec{x}^2 \rangle$ ist:

$$(500) \quad \frac{r}{2} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{d\langle \vec{x}^2 \rangle}{dt} \right\} + \frac{1}{2} r \frac{d}{dt} \langle \vec{x}^2 \rangle = \frac{R}{2} T.$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{d\langle \vec{x}^2 \rangle}{dt} = \xi,$$

so kann (500) geschrieben werden:

$$(501) \quad \frac{r}{2} \frac{d\xi}{dt} + \frac{1}{2} r \xi = \frac{RT}{2},$$

und das ist eine Differentialgleichung zur Bestimmung von ξ . Das allgemeine Integral lautet:

$$(502) \quad \xi = \frac{RT}{2} \frac{2}{r} + C e^{-\frac{2}{r} t},$$

wo C eine Integrationskonstante ist. Nun ist wegen der Kleinheit von r der Quotient $\frac{2}{r}$ eine sehr große Zahl, so daß das zweite Glied (für, nach außen hin, immer Zeit einfließen wird) so ist also dann einfach:

$$(503) \quad \xi = \frac{d}{dt} \langle \vec{x}^2 \rangle = \frac{RT}{2} \frac{2}{r},$$

und das ergibt integriert zwischen zwei Zeiten 0 und τ :

$$\overline{x^2} - \overline{x_0^2} = \frac{RT}{2} \frac{2}{r} \tau.$$

Wenn wir nun noch für $t = 0$ auch $x_0 = 0$ annehmen, und statt x^2 wegen seiner Kleinheit $\overline{x^2}$ setzen, so folgt die Formel:

$$(504) \quad \overline{x^2} = \frac{RT}{2} \frac{2}{r} \tau.$$

$\overline{x^2}$ hat hierbei folgende Bedeutung: Ein Teilchen werde zur Zeit 0 und zur Zeit τ beobachtet. So hat dann eine Verschiebung Δx erfahren, deren Projektion auf die x -Achse Δx ist. Diese Beobachtung wird nun an denselben Teilchen in derselben Weise weiter ausgeführt, indem immer

im Zeitintervalle τ , also an den Stellen $2\tau, 3\tau, \dots$ beobachtet wird und jedesmal Δx beigetragen wird. Diese Werte werden quadriert und aus dem Quadrat das Mittel genommen, eben unser $\overline{\Delta x^2}$. Wie so beobachteten Verschiebungen stellen nun keineswegs die wirkliche Bahn des Teilchens und ebensowenig $\frac{\Delta x}{\tau}$ eben die x -Komponente seiner Geschwindigkeit dar. Vielmehr hat das Teilchen, wenn wir eben für τ eben ansetzen, (wie schon viel zu kleine Zahl für die Beobachtung; bei den unten zu besprechenden Perrinschen Versuchen war τ gleich 50 μ) doch schon Millionen von Stößen empfangen, und was wir sehen, ist lediglich die Anfangs- und Endposition, die wir durch eine gerade Linie verbinden, während die wirkliche Bahn ein wasser Schneck von geradenigen Markern ist. Was wir beobachten, ist also schon eine unphänterisch verwickelte „Bahn“; ein Beispiel einer solchen ist nach Beobachtungen von Perrin in Fig. 57 auf pag. 464 gegeben und von uns dort als Beispiel für die Brownsche Bewegung wirklicher Moleküle benutzt worden. Dürft man sich jede der geraden Verbindungsstriche in dieser Figur nochmals in Millionen Teilchen zerlegen, so würde man mit der wirklichen Bahn einigermassen nahekommen. Diese komplizierte Bewegung in allen Hinsichten zu analysieren, ist unmöglich. Man muß sich daher damit begnügen, in bestimmten Zeitintervallen τ zu beobachten, die richtigen Größen Δx zu setzen und damit $\overline{\Delta x^2}$ zu bilden. Auf diese Größe $\overline{\Delta x^2}$, die Gemann mit der wahren Bahn nur noch in sehr losem Zusammenhang steht, besteht sich die Aussage der Theorie, die in (354) enthalten ist.

Son wird aus der Hydrodynamik für die Größe f ein Ausdruck angegeben, was natürlich denselben Gedanken enthält, wie die oben erwähnte Zerlegung der durch der Molekularstöße ausgeübten Kraft in eine Reibungskraft ($-fv$) und eine gewöhnlich vergrößernde Kraft X , worüber oben schon das Notwendige gesagt ist. Obi man aber einmal diese Zerlegungsmöglichkeit an, so ist es in der Tat nur konsequent, für die Bestimmung der Größe f die gewöhnliche Hydrodynamik heranzuziehen. Die physikalische Bedeutung von f ist die einer Kraft pro Einheit der Geschwindigkeit. Man haben wir in Band I, pag. 338 in Gl. (33) einen Wert für f gefunden. Eine Kugel nämlich vom Radius R schwimmt unter dem Einfluß einer äußeren Kraft K in einer reibenden Flüssigkeit vom Reibungskoeffizienten η eine konstante Geschwindigkeit v an, die sich aus folgender Gleichung berechnet:

$$(362) \quad K = 6\pi\eta R \cdot v.$$

Die Größe $-\frac{K}{v}$ ist offenbar gleich unserem f , der Reibungskraft, wenn die Geschwindigkeit 1 ist. Also ist

$$(363) \quad f = 6\pi\eta R.$$

Eine Kombination dieser Gleichung mit (364) liefert dann:

$$(367) \quad \sqrt{\Delta x^2} = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \cdot \frac{R}{\sqrt{m_0}} \cdot \tau.$$

Dies ist die Formel von Einstein (und mit einer geringen Modifikation im Zahlenkoeffizienten, die Formel Smoluchowskij), an deren experimenteller Prüfung wir nun übergehen wollen. Wird die Gleichung bestätigt, so ist dies ein schlagender Beweis für die Existenz von Molekülen, die ja durch ihre Größe die Brownische Bewegung hervorrufen sollen, also für die Richtigkeit und Notwendigkeit der molekulartheoretischen Theorie der Materie überhaupt.

Man sieht zunächst aus der Formel — ein äußerst überraschendes Ergebnis —, daß $\sqrt{\Delta x^2}$ gar nicht von der Masse μ der Teilchen abhängt. Dennoch ist diese Forderung der Theorie von Perrin mit großer Genauigkeit bestätigt worden. Bei seinen Versuchen verwendeten die Massen der zur Beobachtung gelangenden Teilchen im Verhältnis 1:10000, und dennoch sagte sich aus der obigen Gleichung auf Grund der Beobachtung innerhalb der Fehlergrenzen der damaligen Messungen Perrins derselbe Wert für die Avogadro'sche Zahl N .

Die Messungen wurden in der Weise gemacht, daß man die jeweilige Stellung des beobachteten Teilchens in Zeitintervallen τ successive eines quadratischen Netzes, das sich im Mikroskopokular befindet, festzeichnet und auf Zeichenpapier, das gleichfalls ein quadratisches Netz enthält, überträgt. Je zwei aufeinander folgende Stellungen bestimmen einen Wert Δx , oder vielmehr die Horizontalprojektion eines solchen (dann nur dies kann ja im Mikroskop beobachtet werden), von jedem solchen Δx bildet man dann die Projektion auf eine feste Richtung; diese heißt Δx .

Perrin fand aus seinen besten Messungen für N den Wert $60,5 \cdot 10^{23}$, der aber nach neueren Untersuchungen wesentlich zu groß angegeben ist. Westgren gibt statt dessen den Wert

$$N = 62,4 \text{ bis } 62,5 \cdot 10^{23}$$

an, der sich dem wahren Wert bis auf 1 Prozent nähern dürfte.

In unseren erhalten die Arbeiten von Perrin, Svedberg und Westgren noch die Nachweise dafür, daß $\sqrt{\Delta x^2}$ proportional \sqrt{T} und umgekehrt proportional $\sqrt{\eta}$ ist. Der Temperatureinfluß an sich ist sehr gering, nämlich $\sqrt{\Delta x^2}$ proportional \sqrt{T} ; da aber η mit wachsender Temperatur T sehr stark abnimmt, so überlagert sich dem reinen Temperatureinfluß der sehr starke Effekt der Abnahme von η . So stellen die Arbeiten von Perrin und Svedberg eine glänzende quantitative Bestätigung der Einstein-Smoluchowskischen Gleichung und damit der kinetischen Theorie überhaupt dar.

Bewieset sei noch, daß bereits vorher Seddigg⁵⁾ den Nachweis erbracht hatte, daß die Temperaturabhängigkeit der Größe $\sqrt{\Delta x^2}$ wirklich nach der Formel (567), also proportional $\sqrt{\frac{T}{\eta}}$ vor sich geht. Dies ver-

⁵⁾ M. Seddigg, Arch. Elekt.-Tech. 1905.

kontrollierte Arbeit hat damit die erste quantitative Stütze für die kinetische Theorie erhalten.

Wir können uns hier mit diesen kurzen Andeutungen begnügen, indem wir den Leser zwecks weiterer Information auf die mehrfach genannten Werke von Perrin und Smoluchowski verweisen.

Nur eine Bemerkung von grundsätzlicher Bedeutung soll hier noch gemacht werden. Die Diffusion, z. B. einer ungleichmäßig konzentrierten individuellen Lösung, ist offenbar nur möglich, weil die einzelnen Teilchen eine Brownsche Bewegung ausführen. Diffusion, Brownsche Bewegung, Konzentrationschwankungen sind also eine einzige Erscheinung. Diffusion nennen wir sie bei makroskopischer Betrachtung, Brownsche Bewegung bei substantieller, Konzentrationschwankung bei lokaler Beobachtung. Dabei sind die Ausdrücke „substantiell“ und „lokal“ im dem Sinne zu verstehen, wie in der Hydrodynamik: bei substantieller Betrachtung verfolgen wir ein Teilchen auf seiner Bewegung, bei lokaler halten wir ein bestimmt abgegrenztes Volumen im Blicke fest, in das die Teilchen eintreten und aus dem sie hinaustrreten.

114. Unmöglichkeit des Perpetuum mobile II. Art nach der kinetischen Theorie.

Wir haben bereits mehrfach darauf aufmerksam gemacht, daß die Schwankungen um die thermodynamisch gebotene Gleichgewichtslage einen Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz und damit gegen die ihm zugrunde liegenden Erklärungsgründe von Clausius und Thomson-Planck bilden. In der Tat scheint es prinzipiell möglich, wie wir am Schluß der Nr. 114 auseinandergesetzt haben, aus Hilfe der Schwankungen ein Perpetuum mobile II. Art herzustellen.

Steht damit aber nicht die gesamte Thermodynamik zusammen? Dies ist nicht der Fall, und man kann dies leicht mit Hilfe der folgenden von Smoluchowski herührenden Betrachtung einsehen. Nehmen wir etwa das Beispiel der Nr. 114, die Dichteschwankungen eines Gases, z. B. der Luft. Durch geeignete Apparate, Ventile usw. scheint es zunächst möglich, aus im Moment existierende Schwankung der Dichte „Ausnutzungen“ und ihrem Ausgleich zur Arbeitsabgabe zu bedienen. Aber dies ist dennoch nicht nur praktisch, sondern auch theoretisch unmöglich. Denn die benötigten Apparate, Ventile usw. bestehen selbst aus Molekülen und führen daher auch Schwankungen um ihre Gleichgewichtslage aus. In der Mechanik und Thermodynamik betrachten wir diese Körper als absolut starr, und wenn sie es wirklich wären, so könnten wir in der Tat, wenigstens theoretisch, ein Perpetuum mobile II. Art realisieren. Aber da die Ventile usw. auch unregelmäßige Schwankungen um ihre Ruhelage ausführen, die gänzlich unabhängig von den Schwankungen z. B. der Gasedichte sind, so können wir mit solchen Apparaten auf die Dauer auch nichts anstellen. Wir könnten

wahl in einem bestimmten Momente einen Erfolg haben, der aber im nächsten Augenblicke durch die doppelten Schwankungen wieder kassiert werden würde. Smoluchowski hat mehrere derartige Anordnungen (im Detail theoretisch ausgeführt) und gezeigt, daß sie alle an diesem Punkte scheitern.

Die Sache liegt also so: Der Thomson-Plancksche Satz: „Es gibt keinen Prozeß, dessen Gesamteffekt die Abbildung eines Warmstromes und die äquivalente Hebung einer Last war“, ist offenbar in dieser Fassung falsch. Wir kennen im Gegenteil viele solcher Prozesse und haben einzelne auch besprochen. Aber der Satz wird selbst richtig, wenn wir so formulieren: „Es gibt keinen Prozeß, dessen Gesamteffekt die fort dauernde Abbildung eines Warmstromes und die äquivalente Hebung einer Last war“. Damit aber sind alle Folgerungen der klassischen Thermodynamik für die makroskopische Beobachtung gestrichen.

Die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile II. Art beruht also nicht auf einer technischen Schwierigkeit, sondern auf der prinzipiellen Unmöglichkeit, Apparate herzustellen, die nicht aus Molekülen bestehen und infolgedessen keine Schwankungen ausführen.

¹⁾ Smoluchowski, Phys. Zeitsch. 15, pag. 590, 1912.

Zweites Kapitel.

Das Eingreifen der Quantentheorie.

117. Verallgemeinerung der kinetischen Vorlesung.

Die großen Erfolge und schönen Resultate der statistischen Mechanik können nicht darüber hinwegsehen, daß an einigen Stellen eklatante Widersprüche mit der Erfahrung vorhanden sind. Das betrifft sich vor allen Dingen auf die Theorie der spezifischen Wärmen der Gase und festen Körper, für die die statistische Mechanik nur Geringeres liefert, die bei hohen Temperaturen gültig sind, aber bei tieferen vollkommen versagen. Und zwar ist dies eine Folge des Äquipartitionstheorems, das jedem Freiheitsgrade — unabhängig von seiner Qualität — die mittlere kinetische Energie $\frac{1}{2}kT$ verteilt.

Eine Verbesserung der Resultate kann nur erreicht werden, wenn das Äquipartitionstheorem beschränkt wird. Nach dem zu vorhergehenden eingenommenen Standpunkt kann dies dadurch geschehen, daß man die Hamiltonschen Gleichungen der Dynamik geeignet modifiziert. Trotz der großen, zutage tretenden Schwierigkeiten dieses Unternehmens ist das heute bis zu einem gewissen Grade gelungen durch die Unternehmung von Heisenberg und Schrödinger. Darauf können wir heute nicht eingehen; die genaue Darstellung muß vielmehr dem dritten Bande vorbehalten bleiben. Hier können wir uns auf die statistische Seite der Frage beschränken, indem wir durch gezielte Zusatzhypothese zur klassischen Dynamik das Äquipartitionstheorem modifizieren. Natürlich werden unsere Ansätze hier mehr oder weniger willkürlich erscheinen müssen, weil eben ihre tiefere Begründung durch die Quantenmechanik von Heisenberg und Schrödinger nicht zutage tritt. Doch bleibt uns kein anderer Weg übrig.

Wir wollen daher hier zunächst vorübergehendes unsere früheren Betrachtungen in einem Punkte so verallgemeinern, daß wir im folgenden daran anknüpfen können.

Wir betrachten eine Gesamtheit von N Systemen, deren jedes wir durch seinen Phasenpunkt im Phasenraum darstellen. Der letztere sei in gleich große Volumenelemente $d\alpha_1, d\alpha_2, \dots, d\alpha_s, \dots$ eingeteilt; dann ist nach dem Früheren die mathematische Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Mikrozustandes gegeben durch:

$$(1) \quad W_{\text{max}} = w_1^{N_1} w_2^{N_2} \dots w_{r_1}^{N_{r_1}} \dots \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$$

Dabei ist w_1 die mathematische A-priori-Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmtes System der Gesamtheit in das Volumenelement Δr_1 fällt; der Ausdruck

$$w_1^{N_1} w_2^{N_2} \dots w_{r_1}^{N_{r_1}}$$

ist also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß N_1 Systeme in Δr_1 , N_2 Systeme in Δr_2 , ..., N_{r_1} Systeme in Δr_{r_1} liegen, bzw. die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Mikrozustandes. $\frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$ ist, ebenso wie früher, die

Anzahl der „Komplexionen“, d. h. der verschiedenen Mikrozustände, die denselben Makrozustand realisieren, nämlich den, dessen Wahrscheinlichkeit durch (1) gegeben ist.

Betrachten wir nun einen zweiten Makrozustand, der dadurch gekennzeichnet werden soll, daß sämtliche Systeme der Gesamtheit in einem Volumenelement, z. B. in Δr_1 liegen. Dann ist

$$N_1 = N, \quad N_2 = N_3 = N_4 = \dots = N_{r_1} = \dots = 0,$$

also nach (1) die mathematische Wahrscheinlichkeit W_{max} dieses Makrozustandes:

$$(2) \quad W_{\text{max}} = w_1^N \cdot 0 \cdot \dots \cdot 0 \cdot \dots = w_1^N.$$

Die relative Wahrscheinlichkeit des durch (1) und (2) charakterisierten Makrozustands ist das, was wir früher die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ des ersten Makrozustandes nannten; wir ergäbe sich also aus (1) und (2) so:

$$W_{\text{max}} = \left(\frac{W}{W_1} \right) = \frac{w_1^N w_2^{N_2} \dots w_{r_1}^{N_{r_1}} \dots}{w_1^N w_2^{N_2} \dots w_{r_1}^{N_{r_1}} \dots} \frac{N!}{N_1! N_2! \dots},$$

oder auch:

$$(3) \quad W_{\text{max}} = \left(\frac{N_1}{N} \right)^{N_1} \left(\frac{N_2}{N} \right)^{N_2} \dots \left(\frac{N_{r_1}}{N} \right)^{N_{r_1}} \dots N! \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}.$$

Setzt man

$$(4) \quad \frac{N_i}{N} = p_i,$$

also $p_i = \frac{N_i}{N} = 1$, so können wir (3) auch schreiben:

$$(5) \quad W_{\text{max}} = N! \prod_i \left(\frac{N_i^{N_i}}{N_i!} \right)$$

Bei diesem Verfahren ist als „Normalzustand“, wie schon früher erwähnt, der Boltzmannsche gewählt, bei dem alle Systeme in einem Volumenelement liegen. Nun haben wir aber bereits in Nr. 95 darauf aufmerksam gemacht, daß Hilbert und Borel um später umgekehrter Grundes einen andern Normalzustand wählen. Sie wählen die Selbstteilung des Phasenzustandes so fein, daß in jedem ihrer Volumenelemente $\Delta r_1 = n$,

die wir die Hilbert-Erskogischen „Normalzustände“ nennen wollen, beschreiben ein System der Gesamtheit Ω sagt, d. h. daß die Zahlen N_i' entweder 0 oder 1 sind. Nimmt man die A-priori-Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes System der Gesamtheit in einem Normalzustand $\Omega_i = \omega$ liegt, w_i , so schätz man für die Wahrscheinlichkeit dieses Hilbert-Erskogischen Normalzustandes, genau analog wie oben:

$$W_{\text{normal}}^{\Omega, \Omega'} = w_1^{N_1'} w_2^{N_2'} \dots w_i^{N_i'} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}.$$

wobei zu beachten ist, daß die N_i gleich 0 oder 1 sind, und daß $\sum N_i = \sum N_i' = N$ ist. Nehmen wir noch die zusätzlichen A-priori-Wahrscheinlichkeiten w_i gleich, etwa gleich w_0 , so kann man die letzte Gleichung schreiben:

$$(3a) \quad W_{\text{normal}}^{\Omega, \Omega'} = w_0^{\frac{N'}{N}} = w_0^N w_0^{\frac{N}{N}} = w_0^N \dots w_0^1 \dots w_0^N$$

Zeichnet wir den Makrozustand (I) auf diesem Hilbert-Erskogischen Normalzustand (3a), so schätz man mit $\frac{N'}{N} = g_1$ für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit statt der Gleichung (3) die folgende:

$$(3a) \quad W_{\text{max}} = \prod_i \left(\frac{K_i^{\frac{N'}{N}}}{N_i!} \right),$$

die wir später neben (3) diskutieren werden.

Beide Gleichungen, (3) wie (3a), gehen in unsere früheren Ausdrücke über [s. B. Kap. IX, Gl. (57) auf pag. 494 bzw. (58a) auf derselben Seite], wenn wir die Größen $g_i = 1$ setzen, d. h. alle A-priori-Wahrscheinlichkeiten w_i als gleich annehmen. Tun wir dies, so betrachten wir es also als a priori gleichwahrscheinlich, daß ein bestimmtes System in einem beliebigen der gleichen Teilzustände Ω_i liegt, in die wir den Phasenraum geteilt haben: jedes dieser Teilzustände des Phasenraumes besitzt also, aus einem Ausdruck der Fehlerrechnung zu gebrauchen, gleiches „Gewicht“. Oder noch anders ausgedrückt: Die A-priori-Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes System in einem Raumgebiet beliebiger Größe des Phasenraumes liegt, ist der Größe dieses Raumgebietes proportional.

Früher haben wir immer diese Voraussetzung gemacht: sie führt, wie wir gleich sehen werden, zur kanonischen Verteilung, d. h. zu einer der früher als „ergodisch“ bezeichneten Dichteverteilung. Wir wollen diese Voraussetzung jetzt jedoch nicht mehr aufheben, sondern die unbestimmten Koeffizienten g_i im Ausdruck (3) mitführen.

Nunmehr bilden wir nach dem Boltzmannschen Prinzip die Entropie S :

$$S = k \log W_{\text{max}},$$

und das gibt hier unter Benutzung von (3):

$$(4) \quad S = k \left(\log N! + \sum_i \log w_i^{\frac{N_i}{N}} - \sum_i K_i \right),$$

Unter Verwendung des Stirling'schen Theorems:

$$(7) \quad N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}$$

folgt dann weiter, unter Zusammenfassung aller konstanten Glieder:

$$S = k \sum_i [-(N_i + \frac{1}{2}) \log N_i + N_i \log g_i] + \text{Const.},$$

oder, wenn wir noch $\frac{1}{2}$ gegen N_i , das ja wegen Verwendung des Stirling'schen Theorems als groß vorausgesetzt werden muß, vernachlässigen:

$$(8) \quad S = \text{Const.} - k \sum_i [N_i \log N_i - N_i \log g_i],$$

eine Formel, die sich wieder durch das Glied mit g_i von der früher für S erhaltenen unterscheidet.

Nunmehr wollen wir nach der Bedingung des Gleichgewichtszustandes fragen, wobei als Nebenbedingungen die Gesamtenergie

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i \quad (\varepsilon_i = \text{Energie in der } i\text{-ten Zelle})$$

und die Gesamtzahl

$$N = \sum_i N_i$$

als konstant betrachtet werden. Da für ein abgeschlossenes System $US = \text{B}$ sein muß, so folgt aus (8):

$$(9) \quad \sum_i (\log N_i + 1 - \log g_i) dN_i = 0,$$

wenn die beiden, aus der Variation der Nebenbedingungen hervorgehenden Gleichungen treten:

$$(10) \quad \sum_i dN_i = 0,$$

$$(11) \quad \sum_i \varepsilon_i dN_i = 0.$$

Erweitern wir die beiden letzten Gleichungen in bekannter Weise mit zwei Lagrange'schen Multiplikatoren α' und β' und addieren, da in (9), so findet man als Bedingung des Gleichgewichtes das Resultat:

$$\log N_i + 1 - \log g_i + \alpha' + \beta' \varepsilon_i = 0,$$

oder, unter Einführung anderer Konstanten A und B :

$$(12) \quad N_i = A g_i e^{-\beta' \varepsilon_i}.$$

Die Konstanten A und B werden durch die beiden Nebenbedingungen $N = \text{Const.}$ und $U = \text{Const.}$ bestimmt. Es ist also nach (12):

$$\sum_i N_i = N = A \sum_i g_i e^{-\beta' \varepsilon_i},$$

oder:

$$(13) \quad A = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta' \varepsilon_i}}.$$

lassen wir die Konstante B vorläufig unbestimmt und setzen (12) in den Ausdruck (5) der Entropie S ein, von deren Wert im Gleichgewichtszustande zu bestimmen, so erhalten wir:

$$S = \text{Const.} - k \sum_i [d g_i e^{-\beta \epsilon_i} \log d + \log g_i - B u_i d - d g_i \log g_i e^{-\beta \epsilon_i}],$$

oder:

$$(14) \quad S = \text{Const.} - k \sum_i [d g_i e^{-\beta \epsilon_i} \log d - d B g_i u_i e^{-\beta \epsilon_i}].$$

Darin ist nun offenbar:

$$\sum_i d g_i e^{-\beta \epsilon_i} = N,$$

und

$$\sum_i d g_i u_i e^{-\beta \epsilon_i} = U.$$

Denn $U = \sum_i K_i u_i$, wovon unter Beachtung von (12) die letzte Gleichung folgt. Demgemäß kann (14) geschrieben werden:

$$(15) \quad S = \text{Const.} - k N \log d + k B U,$$

eine Gleichung, die nun S als Funktion der Gesamtmenge U liefert. Nun ist nach der thermodynamischen Definition der Entropie S :

$$dS = -\frac{dU}{T} + \frac{dU}{T} \frac{dU}{U},$$

also, wenn wir U und P als unabhängige Variable wählen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_P = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_U = \frac{P}{T}.$$

Die erste Gleichung liefert¹⁾ hier das Ergebnis:

$$\frac{1}{T} = k B,$$

also (wie früher):

$$(16) \quad B = \frac{1}{kT}.$$

Damit geht Gleichung (12) über in:

$$(17) \quad K_i = d g_i e^{-\frac{u_i}{kT}},$$

oder, unter Einleitung des Wirtes von d nach (10):

$$(18) \quad \frac{K_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{u_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{u_i}{kT}}}.$$

Ändert sich $g_i e^{-\frac{u_i}{kT}}$ von Zeile zu Zeile nur sehr wenig, so kann man

¹⁾ Bei der Auswertung ist aber zu beachten, daß d und B Funktionen von U sind.

statt der Systeme in (15) ein Integral schreiben. Man setzt dann gelegentlich folgendermaßen an:

$$(17) \quad g_1 = g(p, q) \cdot \frac{d^3p}{h^3}.$$

wobei $g(p, q)$ eine Funktion der Phasenvariablen p_i und q_i , und u eine geeignet zu wählende „Normalmaße“ 4 im Phasenraum, d. h. eine Größe gleicher Dimension wie $d\Omega_1$ ist. Durch diesen Ansatz erreicht man den Vorteil, daß die Größen g_1 und $g(p, q)$ von gleicher Dimension und die Ausdrücke $\frac{d^3p}{h^3}$ dimensionslos werden; $\frac{d^3p}{h^3}$ ist ebenfalls die Anzahl der Normalmaße im Volumenelement $d\Omega_1$. Daraus kann man (16) so schreiben:

$$(18) \quad \frac{Z_1}{Z} = \frac{\int g(p, q) e^{-\frac{h}{kT} \mathcal{H}} \frac{d^3p}{h^3}}{\int g(p, q) e^{-\frac{h}{kT} \mathcal{H}} \frac{d^3p}{h^3}}.$$

Diese Gleichungen (18) bzw. (16) bedeuten eine bestimmte Verteilung der Systeme über den Phasenraum, nämlich die, die dem Hilbertgewichtsmaße entspricht. Setzt man in (18) die Funktion $g(p, q)$ gleich einer Konstanten, so reduziert sich die durch (16) bestimmte Verteilung auf die bekannte kanonische Verteilung, wie es sich auf die Gl. (8) im obsten Kapitel auf pag. 384 liest. Wir haben also in (16) und (18) bei beliebigem g_1 bzw. $g(p, q)$ eine durch die Einführung des Gewichts g bzw. der Gewichtsfunktion $g(p, q)$ verallgemeinerte kanonische Verteilung vor uns.

Unsere bisherige Annahme, daß die $g_1 = 1$ oder $g(p, q)$ konstant ist, ist also im wesentlichen identisch mit der Ergodenhypothese bzw. Quasiergodenhypothese, da diese beide zu der (trotzdem ja auch ergodisch genannten) kanonischen Verteilung hinführen, wie im obsten Kapitel nachgezeigt wurde.

Da die mit Hilfe einer Verteilungsfunktion gebildeten Mittelwerte von dieser Funktion abhängen, so ist es klar, daß durch gezielte Wahl der g_1 bzw. von $g(p, q)$ eine Abweichung von dem bisherigen Äquipartitionsansatz erzielt werden kann.

In diesem Sinne kann man sagen, daß die weiter unten dargelegte „Quantentheorie“ der uns im wesentlichen in einer von der ergodischen abweichenden Bestimmung der Gewichte g bzw. der Gewichtsfunktion $g(p, q)$ besteht, wenn auch damit keineswegs der Inhalt der Quantentheorie erschöpft wird.

⁴ Die hier eingeführten „Normalmaße“ sind nicht notwendig mit den Hilbert-Maßzahlen identisch. Es mag, das wir uns im Folgenden verschließen, unterschiedl. jedoch nicht verwirren lassen; wir bezeichnen daher auch beide durch den Ausdruck „ μ “.

Eine wichtige Bemerkung muß hier noch gemacht werden: Die ganze hier vorgenommene Verallgemeinerung kommt darauf hinaus, die *A-priori*-Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein System der Gesamttheit in das Volumenelement $d\sigma$, fällt, nicht einfach proportional $d\sigma$, sondern proportional $g(p, q) d\sigma$, zu setzen. Da nun Systeme, die zeitlich auseinander hervorgehen, dieselbe *A-priori*-Wahrscheinlichkeit haben müssen, so muß $g(p, q)$ eine solche Funktion der Phasenvariablen p , und q , sein, daß sie auch zeitlich nicht ändert; mit andern Worten: $g(p, q)$ muß eine Funktion der zeitlichen Integrale der Hamiltonischen Gleichungen sein.⁵⁾

Wir wenden uns im folgenden vorzugsweise mit der Gl. (18) beschäftigen, in der die exakte Summationsreihenfolge beibehalten ist. Erste geht ohne weiteres auch auf den Fall, der uns hauptsächlich begegnet wird, daß einzelne Größen g_i gleich 0, andere gleich 1 sind. Es bleiben dann in der Summe nur die Glieder mit von Null verschiedenen g_i übrig.

III. Die Energiestufentheorie von Planck.

Ganz analoge, aber noch viel schwierigere Schwierigkeiten, wie sie das Äquipartitionstheorem in der klassischen Theorie der Materie mit sich bringt, treten auch in der Theorie der Wärmestrahlung auf, vorerst wir im letzten Bande dieses Werkes näher eingehen werden. In diesem Falle ist es nun Planck gelungen, sie durch eine obersinnig klare und gleichzeitig zureichende Hypothese zu überwinden, die wir auch hier anwenden wollen.

Denken wir uns einen materiellen Punkt von der Masse μ , der eine harmonische Schwingung ausführt (sog. „*Harmoner Oszillator*“). Seine Bewegungsgleichung lautet dann:

$$\mu \ddot{x} + k^2 x = 0,$$

oder, wenn $\frac{k^2}{\mu} = (2\pi \nu)^2$ gesetzt wird, wo ν die Schwingungszahl pro Sekunde bedeutet:

$$(31) \quad \mu \ddot{x} + \mu (2\pi \nu)^2 x = 0.$$

Durch Ersetzung mit t und Integration erhält man in bekannter Weise das Energiintegral:

$$(32) \quad \frac{\mu}{2} \dot{x}^2 + \frac{\mu}{2} (2\pi \nu)^2 x^2 = \text{Const.}$$

Um die kanonischen Variablen einzuführen, setzen wir:

$$x = q, \quad \mu \dot{x} = p.$$

Dann haben wir die mit (32) gleichwertige Formel:

$$(33) \quad \frac{p^2}{2\mu} + \frac{\mu}{2} (2\pi \nu)^2 q^2 = \text{Const.}$$

⁵⁾ Dagegen hat zuerst P. Ehrenfest in einem wichtigen Arbeit (ingezonden *Phys. Zetschrift* 14, pag. 847, 1913); man vgl. auch A. Einstein, ebenda, 14, pag. 7, 1913.

und folglich hat die k -te Ellipse den Flächeninhalt F_k :

$$(36) \quad F_k = \pi_0 k_1 \pi = \frac{\sqrt{12} \pi_0 \sqrt{\frac{1}{2} \pi_0}}{2 \pi \pi} \cdot \pi = \frac{\pi_0}{2}.$$

Je zwei aufeinanderfolgende Ellipsen schließen einen elliptischen Ring vom Flächeninhalt $(F_k - F_{k-1})$ ein, also nach (36) vom Flächeninhalt

$$(37) \quad F_k - F_{k-1} = \frac{\pi_0}{2} \text{ Ein.}.$$

Durch die Plancksche Energiestufentheorie wird also der Phasenraum (hier die p - q -Ebene) in Zellen von bestimmter Größe eingeteilt, die eben durch die klein möglichen Beträge begrenzt werden¹⁾, und es liegt



Fig. 76.

nun, dass als die „Elementargebietse der Wahrscheinlichkeit“ $d\tau_1$ zu nehmen. Tut man dies, so erkennt man, daß die Quantentheorie darauf hinausläuft, die bisher vollkommenwillkürliche Einteilung des Phasenraumes in Elemente $d\tau_1$ bzw. in ganz bestimmter Weise vorzuschreiben.²⁾ Und zwar sind diese Elementargebiete von ganz bestimmter endlicher Größe.

¹⁾ Dies ist die Auffassung der sogenannten I. Planckschen Theorie, wie sie in der ersten Auflage seiner „Theorie der Wärmestrahlung“ enthalten ist. Später (in der zweiten Auflage) hat Planck im wesentlichen (II. Theorie) die Resultate dieser im wesentlichen überboten. Wir sprechen hier heute von der I. Planckschen Theorie, um auf die einfachste Weise in den Rahmen der Quantentheorie zu gelangen. Eine systematische Darstellung der Überlegungen, die heute unter diesem Namen zusammengefaßt werden, kann erst nach Behandlung der Elektrodynamik gegeben werden und muß daher dem Schlußbande dieses Werkes vorbehalten bleiben.

²⁾ Wir sind eben der historischen Entwicklung gefolgt, indem wir von der Planckschen Energiestufentheorie auf die Einteilung des Phasenraumes geschlossen haben. Bei der weiteren Entwicklung der Quantentheorie hat es sich ergeben, dass die Größe der Gebiete, dem Phasenraum eine bestimmte „Struktur“ aufzuerlegen, unabhängig war, während die Plancksche Energiestufentheorie nur einen speziellen Fall darstellt, der in dieser Weise nicht verallgemeinerungsfähig war.

da ja die Größen n_i sich nicht stetig ändern, sondern nur diskrete Werte annehmen. Die Größe der Elementargebiets (je unserer Fall: $\Delta q \Delta p$) ist also nach (37) vollkommen bestimmt, wenn die Größen n_i , d. h. die diskreten möglichen Energiewerte des Oszillators, bestimmt sind.

Plancher nimmt nun, über die bisherige qualitative Annahme der Elementarbiets hinausgehend, an, daß stets sei:

$$(38) \quad n_i = 2\pi h \nu,$$

wo i die Reihe der ganzen positiven Zahlen mit Einschluß der Null durchläuft, ν die Schwingungszahl des Oszillators ist und h eine neue universelle Konstante bedeutet.

Man sieht aus diesem Ansatz, daß also für verschiedene ν auch die Energiequanten verschieden sind: Für große ν , d. h. sehr rasche Schwingungen, sind die Quanten groß, für kleine ν (u. B. für eine Schwingungszahl ν , wie die der Revolution der Erde um die Sonne entspricht) entsprechend klein. Für sehr kleine Werte von ν sind daher die Sprünge ($n_i - n_{i-1} = h\nu$) sehr klein und $n_i = 2\pi h \nu$ erscheint daher nahezu als stetig veränderlich: das war die bisherige allgemeine Auffassung. Dagegen in Oszillatoren großer ν , die gerade bei Molekularprozessen zu erwarten sind, sind die Sprünge ($n_i - n_{i-1} = h\nu$) merklich und machen sich demgemäß sehr bemerkbar.

Im Gegensatz zu den veränderlichen Energiewerten liefert die Größe „ h “ immer dieselbe. Nach (38) ist h von der Dimension:

$$(39) \quad [h] = [\text{Energie} \cdot \text{Zeit}] = [ML^2 T^{-1}],$$

und diese Größe („Energie-Zeit“) nennt man in der klassischen Mechanik eine „Wirkungsgröße“¹⁾. Deshalb nennt man „ h “ auch das „Wirkungsquantum“. Mit diesem, nicht eigentlich mit den variablen Energiequanten, die abgeleitete Größen sind, haben wir es in der Quantentheorie zu tun.

Die Größe der Zellen $\Delta q \Delta p$ unserer zweidimensionalen Phasenelemente ergibt sich nun nach (38) und (37) zu

$$(40) \quad \Delta q \Delta p = F_i - F_{i-1} = \frac{h\nu}{\nu} = h,$$

und man sieht sofort, daß in der Tat auch $\Delta q \Delta p$ von der Dimension einer Wirkungsgröße ist.

Wir können den obigen Sachverhalt schließlich noch etwas anders formulieren. Dabei war ja, wie wir in Kap. III noch ausführlich auseinanderzusetzen haben, jedes Volumenelement des Phasenelementes gleichberechtigt, d. h. in der vorher eingeführten Bezeichnung das Gewicht g_i konstant (gleich 1). Hier aber sind nur die Ellipsenflächen der Figur 18

¹⁾ Eine Wirkungsgröße ist u. B. das Hamiltonsche Integral $\int (E - \Phi) dt$ (Sd. I, Kap. IV, Nr. 64); vgl. auch das Verf. Selbst „Die Prinzipie der Dynamik“ (Ver. von Teubner, 1935), § 15: Das Prinzip der kleinsten Wirkung.

„vollständig“ bekannt; diese Stellen des Phasorenraumes haben daher ein Gewicht $g_1 \neq 0$, alle übrigen Stellen dagegen das Gewicht $g_2 = 0$. Fassen wir alle vollständigen Bahnen der Figur 18 als gleichwahrscheinlich auf, so besitzen sie gleiches g_2 , das wir ohne gleich 1 setzen können. Man erkennt hier also auch den Grund, weshalb wir in Nr. 117 schon die verallgemeinerte Formelierung der kanonischen Verteilung vorbereitet haben.

Wir wollen nun gleich die mittlere Energie \bar{e} eines harmonischen Oszillators einer Gesamtheit von Oszillatoren berechnen, wobei wir jetzt die Quantenformel, und nach dem oben Gesagten die verallgemeinerte kanonische Verteilung (19) zugrunde legen müssen. Nach Definition des Mittelwertes ist:

$$(20) \quad \bar{e} = \frac{\sum h\nu g_1 e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\sum g_2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$

Da nun $g_1 = 1$ ist und $g_2 = 1$ ist (für diejenigen Teile, für die $g_2 = 0$ ist, fallen ja fort), so ergibt sich aus (20):

$$(21) \quad \bar{e} = \frac{\sum_{\nu=1}^{\infty} 1 h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$

Früher erhielten wir als Mittelwert der Energie (kinetische plus potentielle Energie) eines harmonischen Oszillators, d. h. eines Pendelsystems, den Äquipartitionswert kT ; jetzt erhalten wir natürlich ein anderes Resultat, und zwar nach (21) die neue Form der Energieverteilungsgesetzes mit, die an Stelle des an vorstehigen Ergebnissen fehlenden Äquipartitionstheorems tritt.

Berechnen wir zuerst den Nenner aus. Wir haben:

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{kT}} = 1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots$$

Das ist eine geometrische Reihe mit dem Quotienten $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$. Also ist nach der bekannten Summenformel der geometrischen Reihe:

$$(22) \quad \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$

Bei der Ausrechnung des Zählers kann man am bequemsten von folgender Bezeichnung ausgehen: Setzen wir für einen Augenblick $\frac{1}{kT} = x$, so daß der Zähler die Form annimmt:

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} 1 h\nu e^{-h\nu x}.$$

es ergibt man unmittelbar, daß der Zähler gleich der negativen Ableitung des Nenners nach x ist; es ist nämlich

$$\sum_{k=1}^{\infty} k h x e^{-k h x} = - \frac{d}{dx} \left(\sum_{k=1}^{\infty} e^{-k h x} \right)$$

oder, nach (33):

$$(34) \quad \sum_{k=1}^{\infty} k h x e^{-k h x} = - \frac{d}{dx} \left(1 - \frac{1}{e^{h x}} \right).$$

Das ergibt den Wert:

$$(35) \quad \sum_{k=1}^{\infty} k h x e^{-\frac{h x}{k T}} = \frac{h x e^{-\frac{h x}{k T}}}{\left[1 - e^{-\frac{h x}{k T}} \right]^2}.$$

Also liefert die Division von (35) mit (33) aus nach (32) den gesuchten Mittelwert $\bar{\epsilon}$ der Energie pro Freiheitsgrad (eines linearen Oszillators):

$$(36) \quad \bar{\epsilon} = \frac{h x}{e^{\frac{h x}{k T}} - 1}.$$

Das ist in der Tat die berühmte Formel, zu der Planck gelangt ist und die an Stelle des Äquipartitionstheorems tritt. Für hohe Temperaturen T stimmen nun aber die Folgerungen aus dem Äquipartitionstheorem mit den Tatsachen überein, z. B. gilt ja bei hohen Temperaturen für den festen Körper das Dulong-Petit'sche Gesetz. Also müssen wir verlangen, daß für hohe Werte von T der Mittelwert $\bar{\epsilon}$ nach (36) in kT übergeht. In der Tat kann man die Exponentialfunktion $e^{\frac{h x}{k T}}$ dann nach Taylor entwickeln und mit dem Nenner Glieder ableiten. Das liefert:

$$(37) \quad \bar{\epsilon} = \frac{h x}{\left(1 + \frac{h x}{k T} + \dots \right) - 1}$$

d. h.

$$(38) \quad \bar{\epsilon} = k T,$$

Da $\bar{\epsilon}$ ja nur Hälfte aus kinetischer und potentieller $\frac{1}{2}$ Energie besteht, so enthält also bei hohen Temperaturen auf den Freiheitsgrad ein mittlerer Betrag von $\frac{1}{2} k T$ der kinetischen Energie, wie es nach dem Äquipartitionstheorem sein muß.¹⁾

¹⁾ Führt man in Gl. (37) die Entwicklung der Exponentialfunktion $e^{\frac{h x}{k T}}$ noch ein Glied weiter, so erhält man bei dieser genaueren Rechnung statt (38) den Wert

$$(39a) \quad \bar{\epsilon} = k T - \frac{h^2 x}{2 k T},$$

der um $\frac{h^2 x}{2 k T}$ kleiner dem Äquipartitionswert $k T$ entspricht. Dieses Schmelzwärme-

Man erkennt durch Betrachtung von (35) selbst, daß diese neue Energieverteilungsformel eine ganz wesentliche Forderung erfüllt, die wir früher erhoben haben. Wir sagten es damals, daß nach dem Equipartitionstheorem jeder lineare Oszillator — gleichgültig, welchen Wert ν ihm zukommt — genau dieselbe mittlere Energie, etwa kT , erhalten. Wie bedurfte ein Energieverteilungsformel, das weniger schematisch in der Behandlung der verschiedenartigen Freiheitsgrade vorgehen sollte, das also einen Oszillator von der Schwingungszahl ν_1 und einen solchen von der Schwingungszahl ν_2 nicht als völlig gleichberechtigt behandelte, ein Energieverteilungsformel, das die Freiheitsgrade „eigert“, nicht bloß „eignet“ sollte. Diese Forderung ist nun in der Tat durch (35) erfüllt: denn k hängt ganz wesentlich von ν ab, so daß ein Oszillator von der einen Schwingungszahl bekommen derselbe Energiebetrag zuteilfällt. Damit ist allerdings noch nicht bestimmt, daß Gl. (35) wirklich die richtige, oder wenigstens ungeprüfte, das allgemein brauchbare Formel darstellt.

Indessen, wie bereits oben bemerkt, hat die Gl. (35) in der Strahlungstheorie die Feinstruktur glänzend bestanden. Wenn irgendein Ergebnis der Quantentheorie als gesichert betrachtet werden darf, dann Gleichung (35) bzw. Gleichung (38a).

Aus den Strahlungsmessungen ergab sich nun auch der erste Wert⁷⁾ für das universelle Wirkungsquantum h :

$$h = 6,418 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec.}$$

Dieser wunderliche Wert von h — und das ist offenbar die starkste Stelle der Quantentheorie überhaupt — ergibt sich auf dem allerverwickeltesten Gebiete der Physik, die mit Molekülprozessen zu tun haben. Eine kritische Zusammenstellung der nach den verschiedenen Methoden bestimmten Werte von h findet man in einem Artikel von R. Ladenburg,⁸⁾ als zur Zeit grössten Wert betrachtet er:

$$(39) \quad h = (6,55 \pm 0,01) \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec.},$$

den auch wir im folgenden zugrunde legen wollen.

Benutzt die moderne Quantentheorie, indem sie statt der Planckschen Gleichung (31) die folgende leitet:

$$\nu_1 = (1 + \frac{1}{2}) \nu,$$

so folgt dann

$$(38a) \quad \epsilon = \frac{h\nu}{e^{2\pi^2\nu^2} - 1} + \frac{1}{2} h\nu.$$

Für die im folgenden zu besprechenden Fragen der spezifischen Wärmekapazität belanglos.

⁷⁾ Planck, *Wärmestrahlung*, III. Aufl., pag. 188.

⁸⁾ R. Ladenburg, *Handbuch der Physik*, 24, pag. 290, 1929.

112. Die kinetische Theorie der spezifischen Wärme fester Körper.

Der erste, der die Bedeutung der Planckschen Überlagerung und Ergänzungen zur Strahlungstheorie für die Theorie der spezifischen Wärme erkannte, ist Einstein¹⁾ gewesen. Er nahm für einen elastischen festen Körper das einfache Modell an, das wir in Nr. 87 den schwingenden Kugeln schon angegeben haben: der feste Körper besteht danach aus N Atomen, deren Bewegungen den folgenden Gleichungen gehorchen:

$$(42) \quad \begin{cases} x + (2\pi\nu)^2 x = 0, \\ y + (2\pi\nu)^2 y = 0, \\ z + (2\pi\nu)^2 z = 0. \end{cases}$$

Wenden wir nun auf diesen Körper die Gleichung (36) an, so ist seine Gesamtenergie U offenbar gleich NR mal der durch (36) gegebenen mittleren Energie $\bar{\epsilon}$ pro Freiheitsgrad, also:

$$(43) \quad U = NR\bar{\epsilon} = \frac{2NkT}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Betrachten wir speziell ein Mol des Körpers, so ist $N = N_0$, die Avogadro'sche Zahl, und die Energie des Gesamtatoms, das hier mit dem Gesamtmodell identisch ist, wird:

$$(44) \quad U_{\text{atom}} = \frac{2N_0kT}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Durch Differentiation nach T erhält man daraus sofort einen Ausdruck für die Atomwärme C_v :

$$(45) \quad \frac{dU_{\text{atom}}}{dT} = C_v = \frac{2N_0 \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2},$$

oder, da $N_0k = R$ ist:

$$(46) \quad C_v = 2R \cdot \frac{\left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}.$$

¹⁾ A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme, Ann. d. Phys. 33, pag. 106, 1907.

²⁾ Die obige Formulierung der Gesamtenergie beruht die Voraussetzung, daß die Energie eines mechanischen (elektromagnetischen) Oszillators einfach durch Multiplikation mit 1 aus der der linearen Oszillatoren erhalten werden kann. Diese in der kinetischen Theorie unbedenkliche Verfahren beruht in der Quantentheorie aber beschränkter Begründung. Die obige Theorie ergibt aber — abgesehen von einem hier belanglosen Abweichen $\frac{2kT}{9}$ — denselben Ergebnis, so daß (41) wahrscheinlich richtig bleibt.

Der Ausdruck $\frac{h\nu}{T}$ hat die Dimension einer Temperatur. Denn h hat die Dimension „Erg“, $k = \frac{R}{N}$ diejenige „ $\frac{\text{Erg}}{\text{Grad}}$ “. Deshalb können wir abkürzend setzen:

$$(54) \quad \frac{h\nu}{T} = \theta$$

und unter θ eine für den betrachteten Körper „charakteristische“ Temperatur verstehen; charakteristisch heißt, weil θ der Größe ν , der Schwingungszahl der Atome des betrachteten Körpers, proportional ist. Damit erfüllt man nun schreiben:

$$(55) \quad C_v = 3R \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^4 e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2}.$$

Diese Formel wollen wir nun genauer diskutieren.

Nehmen wir zunächst den Grenzfall hoher Temperaturen T an. Dann kann im Zähler $e^{-\frac{\theta}{T}}$ angenähert gleich 1 gesetzt werden (unter Übrig der Taylorschen Reihe); der Nenner reduziert sich auf $\left(\frac{\theta}{T}\right)^4$. Es bleibt also übrig:

$$(56) \quad (C_v)_{\text{rem}} = 3R,$$

d. h. für hohe Temperaturen reduziert das Dulong-Petitische Gesetz, wie es der Erfahrung entspricht.

Man erkennt ferner aus (55), daß C_v als Produkt aus dem Werte $3R$, dem Dulong-Petitischen Werte, und einer Funktion von $\frac{\theta}{T}$ dargestellt ist; diese letztere liefert gewissermaßen die Korrektur gegenüber den Folgen der Äquipartitionstheorie.

Für sehr viele Temperaturen ist $\frac{\theta}{T}$ groß, und es verschwindet im Nenner die 1 gegen $e^{\frac{\theta}{T}}$; es folgt also:

$$(57) \quad \lim_{T \rightarrow \infty} (C_v) = \lim_{T \rightarrow \infty} 3R \left(\frac{\theta}{T}\right)^4 e^{-\frac{\theta}{T}} = 0.$$

Da $e^{-\frac{\theta}{T}}$ stärker zu Null abnimmt, als $\left(\frac{\theta}{T}\right)^4$ unendlich wird.

Es wird also die Atomwärme C_v und mithin die spezifische Wärme c_v der festen Körper beim absoluten Nullpunkte selbst gleich Null. Das ist aber die Forderung sowohl des Hermiteschen Wärmelehrens als der Planckschen Formelherleitung (Kap. VII, Nr. 38), als auch der Experimente, wie wir im Kapitel VIII, Nr. 85 auseinanderzusetzen haben. Man sieht also, daß die Gleichung (55), die nach dem Verteilungsgesetz (35) besteht, jedenfalls einen erheblichen Fortschritt gegenüber der früheren Theorie darstellt, indem sie eine solche Tem-

genauere Kenntnis der spezifischen Wärme liefert, daß für hohe T das Dulong-Petitsche Gesetz, für tiefe T der Wert 0 sehr ergibt. Wie früher die große Schwierigkeit war, nämlich die Temperaturabhängigkeit zu erklären, ergibt sich hier von selbst. Es kann also wohl kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß wir uns auf dem richtigen Wege befinden.

Wir wollen aber jetzt noch genauer den ganzen Temperaturverlauf der spezifischen Wärme nach (46) untersuchen. Sind mehrere Körper mit den charakteristischen Temperaturen $\Theta_1 < \Theta_2 < \Theta_3 < \dots$ gegeben, so entsteht man leicht aus (46), da alles nur von dem Verhältnisse $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ abhängt, daß sie bestimmten, von Null verschiedener Wert von C_v mit bei um so höherer Temperatur erreicht wird, je größer die charakteristische Temperatur Θ der betrachteten Substanz ist. Auch der Wert $3R$ des Dulong-Petitschen Gesetzes wird um so später erreicht, je größer Θ (und damit ω) ist. Wir haben also das Bild der Fig. 79 zu erwarten.

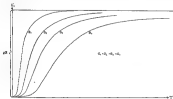


Fig. 79.

Es ist nur ein anderer Ausdruck für diesen Sachverhalt, wenn wir folgendes ansetzen: Trägt man als Abszisse nicht die absolute Temperatur T , sondern $\left(\frac{T}{\Theta}\right)$ auf (d. h. mißt man die Temperaturen in Vielfachen der charakteristischen Temperatur), so müssen für alle Stoffe die Kurven C_v zusammenfallen. Denn nach (46) ist C_v eine universelle Funktion von $\left(\frac{T}{\Theta}\right)$. Diese Forderung der Theorie wird tatsächlich vom Experiment in weitem Umfange entsprechen, worauf wir später (S. 185) eingehen wollen.

Bevor wir die Einstein'sche Formel (46) mit den Messungen Norrerts der Atomwärme des Diamants vergleichen, die wir schon in Kap. VII, Nr. 78, pag. 351, angegeben haben,

Für die in der folgenden Tabelle angegebenen konstante Temperatur von 1100° ab. wurde aus dem gemessenen C_p mit Hilfe der schon häufig angegebenen Korrektionsgleichung C_v berechnet, daraus nach der Einsteinschen Gleichung (46) die charakteristische Temperatur θ bestimmt. Sie ergibt sich so:

$$(47) \quad \theta_{\text{gem}} = 1400^\circ \text{ abn.}$$

Die damit berechneten Werte von C_v sind in der vierten Spalte der Tabelle eingetragen; in der dritten Spalte stehen die aus den beobachteten C_p -Werten abgeleiteten C_v -Werte als „ $C_{v,\text{gem}}$ “.

Bei hohen Temperaturen stimmt, wie man sieht, Gl. (46) recht befriedigend, bei den tiefen Temperaturen gar nicht: nach der Einsteinschen Formel nimmt C_v schneller ab als es der Beobachtung entspricht. Nach Gl. (48) wird nämlich C_v mit abnehmender Temperatur von unendlich hoher Ordnung gleich Null, wie es der Exponentialfaktor $e^{-\frac{\theta}{T}}$ verlangt, und hier bedarf die Theorie offenbar noch einer wesentlichen Modifikation.

T	$C_{p,\text{gem}}$	$C_{v,\text{gem}}$	C_v ber. nach (46)	C_v ber. nach Einstein-Linden- mann (48)
30°	0,50	0,00	0,500	0,500
40°	0,50	0,00	0,500	0,500
50°	0,50	0,00	0,0000004	0,000
100°	0,84	0,84	0,360	0,84
121°	0,74	0,74	0,307	0,74
150°	0,66	0,66	0,266	0,67
167°	0,62	0,62	0,240	—
180°	1,14	1,14	0,775	1,14
194°	1,20	1,20	0,809	1,27
200°	1,26	1,26	1,19	1,26
221°	1,34	1,33	1,47	1,43
300°	2,19	2,11	2,46	2,07
473°	3,06	3,06	3,48	3,05
1100°	4,48	4,38	3,94	3,14

Kernst und Lindemann⁷⁾ haben nun gefunden, daß die Übereinstimmung viel besser wird, wenn man zu Gl. (48) noch ein Glied von derselben Bauart, aber mit dem Wert $\frac{\theta}{2}$ (d. h. $\frac{T}{2}$) einsetzt. Sie verwenden also die Gleichung:

$$(48) \quad C_v = \frac{3}{2} R \left\{ \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\theta}{T/2}\right)^2 e^{-\frac{\theta}{T/2}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T/2}} - 1\right)^2} \right\}$$

⁷⁾ Kernst und Lindemann, *Sitzber. d. Berl. Akad. d. Wiss.* 1911, pag. 481.

Daß eine derartige Formel besser sein muß als die einfache Einstein-Gleichung, kann man an der Hand der Fig. 79 ohne Bedenken leicht erkennen. Denn das zweite Glied allein hat ja kleineren θ , also werden schon bei niedrigeren Temperaturen höhere Werte von C_V erreicht als mit dem ersten Glied allein; beide zusammen werden also bei gegebener Bestimmung von θ — dies wird natürlich einem andern Wert entsprechen als bei der Einsteinschen Gleichung — in der Tat einen ganz guten Anhalt an das Experiment liefern können. In der letzten Spalte der vorhergehenden Tabelle ist C_V nach der Nernst-Lindemannschen Gleichung (36) mit $\theta = 1260^\circ\text{K}$ berechnet; man sieht wirklich, daß die Übereinstimmung mit der Erfahrung sehr viel besser geworden ist. Indessen ist auch jetzt noch der Abfall bei tiefen Temperaturen zu stark, nämlich immer noch von unendlich hoher Ordnung, wie (36) ergibt, wenn auch das Gebiet der starken Abweichung sehr nach tiefen Temperaturen getraut wird. Außerdem ist die Einführung „halber“ Energiequanten ohne tiefere theoretische Bedeutung. Dennoch läßt uns die Nernst-Lindemannsche Gleichung, in welcher Richtung eine Verbesserung zu suchen ist. Wir gehen darauf in der nächsten Nummer ein.

Hier wollen wir noch nach der Einsteinschen Formel (40) das zu θ_{max} zugehörige ν_{max} bestimmen. Es

$$h = 6,65 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec.}$$

$$k = 1,37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}.$$

Ist, findet man nach (40):

$$(40) \quad \nu_{\text{max}} = \frac{1,665 \cdot 1,37 \cdot 10^{-26}}{6,65 \cdot 10^{-27}} \text{ sec}^{-1} = 1,365 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}.$$

Diese Schwingungszahl würde im Vakuum eine Wellenlänge von rund $10,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ erzeugen, die also im begrenzten ungesättigten Teile des ultravioletten Spektrums gelegen ist. Besonders Umstände, auf die wir erst bei der Dispersions-theorie (im Schlußbande dieses Buches) näher eingehen können, bewirken hier, daß diese Welle sich weder im Röntgen- noch im Absorptionsspektrum des Diamants, d. h. überhaupt nicht optisch bemerkbar macht.

Am Beispiele des Diamants können wir uns noch klar machen, wie kolossal stark die Abweichung der Gleichung (36) von dem gewöhnlichen Anpartitions-theorem ist. Denn wir können sie hier, die damit identische Gleichung (38) so schreiben:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} \epsilon_j \cdot n_j}{\sum_{j=1}^{\infty} n_j} = \frac{1 \cdot h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 1 \cdot h\nu \cdot e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + 2 \cdot h\nu \cdot e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots}{\sum_{j=1}^{\infty} e^{-j \frac{h\nu}{kT}}},$$

oder, unter Rücksicht auf Gl. (35), die den Wert des Nenners angibt:

$$(38) \quad \bar{\epsilon} = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\epsilon_j}{j} \cdot n_j = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \left[h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 1 \cdot h\nu \cdot e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots\right].$$

Für die Zahlen $\frac{\epsilon_0}{kT}$, d. h. die relativen Atomzahlen, die mit dem Energiequantum $0 \cdot h \nu$, $1 \cdot h \nu$, $2 \cdot h \nu$, ... d. h. mit keinem, einem, zwei usw. Quanten schwingen, findet man, wenn wir wieder $\frac{h\nu}{kT} = \theta$ setzen:

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{mit keinem Quantum: } \frac{\epsilon_0}{Z} = 1 \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right), \\ \text{mit einem Quantum: } \frac{\epsilon_0}{Z} = e^{-\frac{\theta}{T}} \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right), \\ \text{mit zwei Quanten: } \frac{\epsilon_0}{Z} = e^{-\frac{2\theta}{T}} \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right), \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

Für das Temperatur T von etwa 300° abs. wird $\frac{\theta}{T}$ rund 5; also ist für Raumtemperatur bei Diamant:

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\epsilon_0}{Z} = 1 \quad (1 - e^{-5} = 0,993, \\ \frac{\epsilon_0}{Z} = e^{-5} \quad (1 - e^{-5} = 0,007 \approx 0,008, \\ \frac{\epsilon_0}{Z} = e^{-10} \quad (1 - e^{-5} = 0,000049 \approx 0,000, \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

Von 1000 Atomen Diamant besitzen also bei Raumtemperatur rund 998 gar keine Energie, rund 7 die Energie $h\nu = 10 \cdot 10^{-12}$ erg; höhere Energiebeträge hat kein Atom. Dagegen sollte nach dem Äquipartitionssatz jedes Atom die Energie $3kT = 3 \cdot 1,37 \cdot 10^{-16} \cdot 300 = 12 \cdot 10^{-16}$ erg besitzen. Man sieht, wie ungemein groß hier die Abweichungen der beiden Formeln voneinander sind: von Äquipartition ist gar keine Rede mehr, da 99,9%, aller Atome gar keine Energie besitzen!

Je höher die Temperatur wird, desto besser wird natürlich das Verhältnis, und bei sehr hohen Temperaturen wird schließlich der volle Äquipartitionswert $3kT$ erreicht, d. h. dann gilt das Boltzmann-Feldisches Gesetz.

120. Verbesserung der Einsteinschen Theorie durch Debye.

Daß die in der vorhergehenden Nummer dargelegte Einsteinsche Theorie keinen nennenswerten Anschluß an Experiment liefert, hat seinen Grund darin, daß das zugrunde gelegte Modell des festen Körpers zu einfach ist. Wir haben dies schon in Nr. 87 hervorgehoben und auch gezeigt, wie man das Modell verbessern kann: Man muß den festen einatomigen Körper als ein System von gekoppelten $3N$ Massenschwängern betrachten. Ein solches System hat dann nicht eine, sondern $3N$ Eigenkreisfrequenzen, und für jeden Freiheitsgrad gilt eine Gleichung vom Typus der Ob-

Ausg. (34): Die Gesamtenergie U wird also durch folgende Gleichung dargestellt:

$$(35) \quad U = \sum_{\nu=1}^{\frac{1}{2} N} \frac{h \nu_{\nu}}{1 - e^{-\frac{h \nu_{\nu}}{k T}}},$$

wo die Summe über sämtliche Eigenschwingungen ν_{ν} zu erstrecken ist.

Man erkennt sogleich, daß die Planck-Lindemannsche Gleichung (30) sich als ein Spezialfall dieser allgemeinen Formel ergibt, indem sie zwei Eigenschwingungen berücksichtigt, was schon eine erhebliche Verbesserung der ursprünglichen Gleichung bedingt; daß in der Planck-Lindemannschen Gleichung gerade $\frac{h \nu}{2} \left(\text{bzw. } \frac{h \nu}{2} \right)$ statt $h \nu$ (bzw. ν) eingesetzt ist, ist theoretisch wohl verhältnismäßig abschließend.

Der Weg zur rechten Theorie liegt also klar vor uns; es besteht nur die große praktische Schwierigkeit, die Eigenschwingungen ν_{ν} wirklich zu bestimmen. Debye¹⁾ ist es gelungen, durch einen Kunstgriff diese Schwierigkeit zu überwinden.

Denn die zu einer Messung verwendeten Substanzmengen verhalten stets so viele Moleküle in für unsere Sinne so unmittelbaren kleinen Abständen, daß wir den festen Körper approximativ als ein Kontinuum nach den Methoden der Elastizitätstheorie behandeln können. Ein Kontinuum hat allerdings unendlich viele Eigenschwingungen; Debye berücksichtigt daher nur die 8 N ersten Eigenschwingungen des Kontinuums und bricht dann ab. Dieser Gedankengang wollen wir im folgenden entwickeln. Es wird sich gerade bei hohen Temperaturen ein sehr guter Anschluß an die Erfahrung ergeben.

Wir haben also nach den Methoden der Elastizitätstheorie das Problem der freien Schwingungen eines prismaförmigen Körpers zu behandeln. Da dasselbe ein in thermodynamischen Gleichgewichte befindliches System darstellen soll, so müssen solche Randbedingungen gestellt werden, daß keine Energie von außen zugeführt wird. Die Gestalt des Körpers ist gleichgültig. Debye wählt eine Kugel mit festgehaltener Oberfläche. In diesem Falle ist das System in der Tat nach außen abgeschlossen. Statt dessen hat E. Grüneir²⁾ das elastische Problem für ein Parallelepiped gelöst. Er wählt als Grenzbedingung das Verschwinden der Normalspannungen und der Tangentialspannungen an der Oberfläche (sog. „geschlechte“ Grenzbedingungen). Auch dadurch wird offenbar Verschwinden der von den äußeren Kräften geleisteten Arbeit, d. h. Abgeschlossenheit des Systems erzielt. Denn die Normalspannungen leisten keine Arbeit, weil die Normalspannungen gleich Null sind, und die

¹⁾ P. Debye, Zur Theorie der spez. Wärme, Ann. d. Phys. 89, pag. 161, 1912.

²⁾ E. Grüneir, Ann. d. Phys. 88, pag. 145, 1912.

Tangentialspannungen sind selbst gleich Null. Dieses Ortsynthes Problem ist sehr viel einfacher zu behandeln als das Biegetheorie, und wir wollen daher das erstere vorzuziehen legen.

Betrachten wir die Verschiebungskomponenten mit ξ, η, ζ , die Dichte mit ρ , durch λ und μ) die elastischen Konstanten des als anisotrop gedachten Materials, so lauten die Bewegungsgleichungen (Bd. I, Kap. XI, pag. 542; auch die übrigen Bezeichnungen stimmen mit den dort gebrauchten überein):

$$(36) \quad \begin{cases} \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \mu \operatorname{div} \xi + (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right), \\ \rho \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = \mu \operatorname{div} \eta + (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right), \\ \rho \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = \mu \operatorname{div} \zeta + (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right). \end{cases}$$

Das Parallelepiped habe die Kantenlängen α, β, γ ; die seien parallel den Koordinatenachsen orientiert (Fig. 56).



Fig. 56.

Nach der obigen Vorsehrift lauten die Grenzbedingungen für die drei begrenzenden Elementenpaare des Parallelepipeds:

$$(37) \quad \begin{cases} \text{für die Ebenen } \begin{cases} x=0 \\ x=\alpha \end{cases}: \begin{cases} Y_x = X_x = 0 & (\text{Tangentialspannungen}) \\ \xi = 0 & (\text{Normalverschiebung}) \end{cases} \\ \text{für die Ebenen } \begin{cases} y=0 \\ y=\beta \end{cases}: \begin{cases} X_y = Z_y = 0 & (\text{Tangentialspannungen}) \\ \eta = 0 & (\text{Normalverschiebung}) \end{cases} \\ \text{für die Ebenen } \begin{cases} z=0 \\ z=\gamma \end{cases}: \begin{cases} X_z = Y_z = 0 & (\text{Tangentialspannungen}) \\ \zeta = 0 & (\text{Normalverschiebung}) \end{cases} \end{cases}$$

Da das elastische Problem eindeutig ist, d. h. nur eine Lösung existiert, die die Differentialgleichung nebst Grenzbedingungen befriedigt,

) Eine Voraussetzung mit der Masse ρ eines Atoms ist wohl hier nicht zu treffen.

können wir darauf verzichten, die Lösung der durch (56) und (57) formulierten Aufgabe systematisch zu begründen. Wir können uns vielmehr damit begnügen, die Lösung herzuleiten und zu verifizieren. Dazu zeigen wir, daß es die einzige Lösung ist.

Betrachten wir eine der möglichen Eigenschwingungszahlen, l , m , n positive ganze Zahlen mit Ausnahme der Null, die Größen A , B , C Integrationskonstanten, so wird eine partiikuläre Lösung gegeben durch den reellen Teil folgender Ausdrücke:

$$(58) \quad \begin{cases} d_{l,m,n} = d_{l,m,n} e^{i(lx + my + nz)} \cos \frac{12\pi x}{a} \cdot \cos \frac{2\pi y}{f} \cdot \cos \frac{2\pi z}{f}, \\ g_{l,m,n} = g_{l,m,n} e^{i(lx + my + nz)} \sin \frac{12\pi x}{a} \cdot \sin \frac{2\pi y}{f} \cdot \cos \frac{2\pi z}{f}, \\ h_{l,m,n} = h_{l,m,n} e^{i(lx + my + nz)} \sin \frac{12\pi x}{a} \cdot \cos \frac{2\pi y}{f} \cdot \sin \frac{2\pi z}{f}. \end{cases}$$

Die allgemeine Lösung findet man durch Summation über alle Werte l , m , n . Wegen des Auftretens der Sinusglieder verschwindet, jedes g für $x = 0$ und $z = a$, jedes y für $y = 0$ und $y = f$, jedes z für $z = 0$ und $z = f$, d. h. es verschwindet, wie verlangt, die Normalspannungen.

Ferner laugen nach der Elastizitätstheorie die Spannungen X_x , Y_y , Z_z , ..., Z_x mit den Deformationsgrößen x_x , y_y , ..., x_z folgendermaßen zusammen (Bd. I, Kap. XI, Nr. 190, auf pag. 306):

$$(59) \quad \begin{cases} -X_x = \lambda(x_x + y_y + z_z) + 2\mu x_x, \\ -Y_y = \lambda(x_x + y_y + z_z) + 2\mu y_y, \\ -Z_z = \lambda(x_x + y_y + z_z) + 2\mu z_z, \\ -X_y = \mu y_x, \\ -X_z = \mu z_x, \\ -X_x = \mu x_z. \end{cases}$$

Dabei sind die Deformationsgrößen x_x , y_y , z_z , y_x , z_x , x_z folgende Abkürzungen [Bd. I, Kap. IX, Nr. 187, auf pag. 305]:

$$(60) \quad \begin{cases} x_x = \frac{\partial u}{\partial x}, & y_y = \frac{\partial v}{\partial y}, & z_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \\ x_y = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, & x_z = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}, & y_z = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}. \end{cases}$$

Es ist also nach (58) und (59) z. B.:

$$-X_y = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \mu e^{i(lx + my + nz)} \sin \frac{12\pi x}{a} \cdot \sin \frac{2\pi y}{f} \cdot \cos \frac{2\pi z}{f} \left(-d_{l,m,n} \frac{2\pi}{f} - g_{l,m,n} \frac{12\pi}{a} \right),$$

und dieser Ausdruck verschwindet für $x = 0$ und $z = a$, also verschwindet tatsächlich an diesen Stellen X_x ; ganz genau so verhalten sich natürlich auch die übrigen Tangentialspannungen.

Die Randbedingungen des Problems werden also durch den Ansatz (58) befriedigt; damit auch die Differentialgleichungen (55) befriedigt werden,

müssen gewisse Beziehungen zwischen den Zahlen l , m , n und der Schwingungszahl ν bestehen, die wir nun herstellen müssen.

Setzen wir in unsere Formel die partielle Lösung (55) in die Differenzialgleichungen (53) ein, so gewinnen wir u. B. aus der ersten Gl. (53) die folgende Relation:

$$A_{l,m,n} \left[(l + \rho) \frac{\rho^2 \nu^2}{\rho^2} + \rho \left(\frac{\rho^2 \nu^2}{\rho^2} + \frac{m^2 \nu^2}{\rho^2} + \frac{n^2 \nu^2}{\rho^2} \right) - \cos^2 \nu \rho \right] + B_{l,m,n} (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{m n}{\rho} \\ + C_{l,m,n} (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{n n}{\rho} = 0,$$

und zwei entsprechende Formeln aus den beiden andern Gleichungen (53). Setzt man zur Abkürzung den Ausdruck

$$(56) \quad \rho \left(\frac{\rho^2 \nu^2}{\rho^2} + \frac{m^2 \nu^2}{\rho^2} + \frac{n^2 \nu^2}{\rho^2} \right) = l(\nu^2 + \nu^2) = l(\nu),$$

so kann man die drei genannten Relationen schreiben:

$$\begin{cases} A_{l,m,n} \left[(l + \rho) \frac{\rho^2 \nu^2}{\rho^2} + l(\nu) \right] + B_{l,m,n} (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{m n}{\rho} + C_{l,m,n} (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{n n}{\rho} = 0 \\ A_{l,m,n} (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{m n}{\rho} + B_{l,m,n} \left[(l + \rho) \frac{m^2 \nu^2}{\rho^2} + l(\nu) \right] + C_{l,m,n} (l + \rho) \frac{m n}{\rho} \frac{l n}{\rho} = 0 \\ A_{l,m,n} (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{n n}{\rho} + B_{l,m,n} (l + \rho) \frac{m n}{\rho} \frac{n n}{\rho} + C_{l,m,n} \left[(l + \rho) \frac{n^2 \nu^2}{\rho^2} + l(\nu) \right] = 0 \end{cases}$$

Dies sind drei homogene lineare Gleichungen für die Konstanten $A_{l,m,n}$, $B_{l,m,n}$, $C_{l,m,n}$, die also nur dann eine von Null verschiedene Lösung haben, wenn die Determinante verschwindet. Das kann hervorgerufen werden, da ja in der Determinante die unbekannte Schwingungszahl ν vorkommt. Setzen wir also die Determinante gleich Null, so folgt in bekannter Weise eine Gleichung zur Bestimmung von ν :

$$(57) \quad \begin{vmatrix} (l + \rho) \frac{\rho^2 \nu^2}{\rho^2} + l(\nu), & (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{m n}{\rho}, & (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{n n}{\rho}, \\ (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{m n}{\rho}, & (l + \rho) \frac{m^2 \nu^2}{\rho^2} + l(\nu), & (l + \rho) \frac{m n}{\rho} \frac{n n}{\rho}, \\ (l + \rho) \frac{l n}{\rho} \frac{n n}{\rho}, & (l + \rho) \frac{m n}{\rho} \frac{n n}{\rho}, & (l + \rho) \frac{n^2 \nu^2}{\rho^2} + l(\nu) \end{vmatrix} = 0.$$

Bei der vollständigen Behandlung des elastischen Problems hätten wir aus dieser Gleichung die verschiedenen Werte $\nu = \nu_{l,m,n}$ zu bestimmen, diese in Gl. (55) einzusetzen, die dann zu jedem Werte von $\nu_{l,m,n}$ die Verhältnisse $\frac{A_{l,m,n}}{C_{l,m,n}}$ und $\frac{B_{l,m,n}}{C_{l,m,n}}$ liefern würden. Diese letzteren interessieren uns hier aber nicht, da es uns nur auf die Schwingungszahlen ν ankommt (das elastische Problem ist uns hier vorzugsweise nur Mittel zum Zweck), und wir wollen daher nur (57) weiter behandeln. Man kann diese Gleichung nach einfacher Rechnung in die Form bringen:

$$(58) \quad (l + \rho) \left(\frac{\rho^2 \nu^2}{\rho^2} + \frac{m^2 \nu^2}{\rho^2} + \frac{n^2 \nu^2}{\rho^2} \right) \rho^2 (\nu) + \rho^2 (\nu) = 0,$$

und diese hat offenbar als Gleichung für $\delta(v)$ betrachtet die Form (35)

$$(35) \quad \delta(v) = 0, \quad \delta'(v) = 0,$$

$$(36) \quad 1 + \mu \left(\frac{\partial^2 u^2}{\partial^2} + \frac{u^2 \partial^2}{\mu^2} + \frac{u^2 \partial^2}{\nu^2} \right) + \delta(v) = 0,$$

von denen die zweite offenbar eine Doppelwurzel ist, was bald seine physikalische Erklärung finden wird. Führen wir nun für $\delta(v)$ seinen Wert aus (35) ein, so kann man diese Gleichungen schreiben:

$$(37) \quad \frac{\partial}{\partial} \left(\frac{\partial^2 u^2}{\partial^2} + \frac{u^2 \partial^2}{\mu^2} + \frac{u^2 \partial^2}{\nu^2} \right) = 4\pi^2 v^2 \text{ (Doppelwurzel)},$$

$$(38) \quad \frac{1 + 2\mu}{1} \left(\frac{\partial^2 u^2}{\partial^2} + \frac{u^2 \partial^2}{\mu^2} + \frac{u^2 \partial^2}{\nu^2} \right) = 4\pi^2 v^2.$$

Das sind die Relationen, die zwischen den Größen l , m , n und der Schwingungszahl v bestehen müssen, damit der Ansatz (36) eine Lösung der klassischen Gleichungen ist.

Die Größen $\frac{l}{v}$ bzw. $\frac{1+2\mu}{v}$ haben eine einfache physikalische Bedeutung. Nach pag. 159 ff., Gl. (36) und (37) des I. Bandes ist die erste das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Transversalwelle, die letztere aber das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Longitudinalwelle; also ist in beider verständlicher Bezeichnung:

$$(39) \quad \frac{l}{v} = c^2, \quad \frac{1+2\mu}{v} = c'^2.$$

Und nun erkennt man auch, weshalb die auf die Transversalwellen bezügliche Gleichung (38) bzw. (37) zweifach auftritt. Jede Transversalwelle nämlich kann in zwei zueinander senkrechte, linear polarisierte Komponenten aufgespalten werden, während natürlich bei den Longitudinalwellen der Begriff der Polarisation nicht anwendbar ist. Jede Schwingungszahl einer Transversalwelle ist daher doppelt zu zählen.

Schreiben wir nun die Gleichungen (37) und (38) in einer Form, die eine geometrische Deutung ermöglicht:

$$(40) \quad \frac{l^2}{\left(\frac{4\pi^2 u^2}{\partial^2}\right)} + \frac{m^2}{\left(\frac{4\pi^2 \partial^2}{\mu^2}\right)} + \frac{n^2}{\left(\frac{4\pi^2 \partial^2}{\nu^2}\right)} = 1.$$

$$(41) \quad \frac{l^2}{\left(\frac{4\pi^2 u^2}{\partial^2}\right)} + \frac{m^2}{\left(\frac{4\pi^2 \partial^2}{\mu^2}\right)} + \frac{n^2}{\left(\frac{4\pi^2 \partial^2}{\nu^2}\right)} = 1.$$

Das sind, wenn l , m , n als kartesische Koordinaten aufgefäßt werden, die Gleichungen zweier dreiaxiger Ellipsoide, und damit können wir folgende Frage geometrisch beantworten: Gegeben sei ein fester Wert v einer Eigenschwingungszahl; wieviele mögliche Eigenschwingungen befinden sich unterhalb dieses Wertes v ?

Jeden Tripel (l, m, n) stellt man einen ganz bestimmten Punkt im Raum dar; die Gesamtheit der Punkte (l, m, n) bildet ein unendlich ausgedehntes dreifaches „Punktgitter“, dessen „Zellen“ offenbar von der Größe 1 sind. Da man an jedem Werten Tripel (l, m, n) nach (70) bzw. (71) eine Eigenschwingung geknüpft und nur positive Werte l, m, n zulässig sind, so haben wir unterhalb eines gegebenen Wertes v so viele Eigenschwingungen, als Gitterpunkte im Oktanten eines der Ellipsoide (70) bzw. (71) liegen, wenn in diesen Gleichungen v gleich dem vorgegebenen Werte gesetzt wird. Da der Inhalt eines Ellipsoids von den Halbachsen a, b, c gleich $\frac{4}{3}\pi abc$ ist, so hat der Oktant den Inhalt $\frac{1}{8}\pi abc$, und das gibt für das Ellipsoid (70), d. h. für die Transversalschwingungen:

$$\frac{1}{8} \cdot \frac{2\pi v}{v_1} \cdot \frac{2\pi v}{v_2} \cdot \frac{2\pi v}{v_3} \pi,$$

oder:

$$\frac{4\pi}{3} (\pi v)^3 \frac{1}{Q^3},$$

oder, da $(\pi v)^3$ gleich dem Volumen V unseres (parallelepipedischen) Körpers ist:

$$\frac{4\pi}{3} V \frac{v^3}{Q^3};$$

diese Zahl von Transversalschwingungen ist nun noch nach der obigen Bemerkung doppelt zu zählen; also ist die Zahl der Transversalschwingungen unterhalb v :

$$(72) \quad 2 \cdot \frac{4\pi}{3} V \frac{v^3}{Q^3}.$$

Ganz ebenso folgt für die Zahl der Longitudinalschwingungen unterhalb v :

$$(73) \quad \frac{4\pi}{3} V \frac{v^3}{Q^3},$$

also für die Gesamtzahl Z aller Eigenschwingungen unterhalb v :

$$(74) \quad Z = \frac{8\pi}{3} V \left[\frac{1}{Q_1^3} + \frac{1}{Q_2^3} \right] v^3.$$

Nun haben wir oben bemerkt, daß ein Körper mit Z punktförmigen Atomen überhaupt nur $3Z$ Eigenschwingungen besitzt, und daß wir die unendliche Reihe der Eigenschwingungen des Kontinuums bei dieser Zahl

¹⁾ Diese Gleichung gilt natürlich nur asymptotisch, d. h. wenn sehr viele Eigenschwingungen unterhalb v liegen. Man erkennt dies leicht aus der obigen geometrischen Vorstellung. Sehr viele Eigenschwingungen unterhalb v bedeutet ja, sehr viele Zellen innerhalb des Oktanten. Und man sieht in der Tat, daß das die Voraussetzung der obigen Rechnung ist, da die Oberfläche des Ellipsoids ja durch Zellen hindurchschneidet und, das macht nur dann keinen merklichen Fehler aus, wenn sehr viele Zellen vorhanden sind. — H. Weyl hat ferner bewiesen, daß diese Formeln (74) unabhängig von der Gestalt des zugrunde gelegten Körpers ist, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß die spezifische Wärme unabhängig von der Gestalt der untersuchten Substanz ist.

§ 5) abzulesen können, wenn diesen Kontinuum eine angenäherte Darstellung für einen wirklichen Körper sein soll. Nennen wir also die größte noch schwingende Schwingungszahl ν_m , so muß nach (74) sein:

$$3 \mathfrak{N} = \frac{4\pi}{3} \mathcal{V} \left\{ \frac{3}{\alpha^2} + \frac{1}{\alpha^2} \right\} \alpha_0^3,$$

oder:

$$(75) \quad \alpha_0^3 = \frac{9\mathfrak{N}}{4\pi \mathcal{V}} \cdot \frac{1}{\frac{3}{\alpha^2} + \frac{1}{\alpha^2}}.$$

Ferner können wir aus (74) entnehmen, welche Zahl ΔE von Eigenschwingungen in dem Intervalle zwischen ν und $(\nu + \Delta \nu)$ enthalten ist; wir brauchen zu diesem Zwecke (74) nur zu differenzieren:

$$\Delta E = 4\pi \mathcal{V} \left\{ \frac{3}{\alpha^2} + \frac{1}{\alpha^2} \right\} \nu^2 \Delta \nu,$$

oder, in Rücksicht auf (75):

$$(76) \quad \Delta E = \frac{9\mathfrak{N} \nu^2 \Delta \nu}{\alpha_0^3}.$$

Damit aber sind wir schon in der Lage, die Gesamtenergie \mathcal{U} unseres festen Körpers zu berechnen, d. h. die spezifische Wärme anzugeben.

Denn auf jede Eigenschwingung ν entfällt der mittlere Energiebetrag (80)

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{T}} - 1},$$

also auf die Eigenschwingungen in dem Intervalle zwischen ν und $(\nu + \Delta \nu)$ nach (76) der Energiebetrag:

$$\Delta E \cdot \bar{\epsilon} = \frac{9\mathfrak{N} \nu^2 \Delta \nu}{\alpha_0^3} \cdot \frac{h\nu}{\frac{e^{\frac{h\nu}{T}} - 1}} = \frac{9\mathfrak{N}}{\alpha_0^3} \cdot \frac{h \nu^3 \Delta \nu}{e^{\frac{h\nu}{T}} - 1},$$

also schließlich auf alle Eigenschwingungen unterhalb ν_m , d. h. alle Freiheitsgrade des festen Körpers:

$$(77) \quad \mathcal{U} = \frac{9\mathfrak{N}}{\alpha_0^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h \nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{T}} - 1}.$$

Die Auswertung dieses Integrals muß uns dann noch durch Differentiation nach T die spezifische Wärme unseres Festkörpers liefern.

Beist uns verbleibt

$$\frac{h\nu}{T} = \beta,$$

also

$$\nu = \frac{kT}{h}, \quad d\nu = \frac{k}{h} d\beta,$$

so kann U geschrieben werden:

$$(75) \quad U = \frac{3 N k}{\alpha_m^2} \int_0^{\frac{\alpha_m}{k}} \left(\frac{kT}{\alpha} \right)^3 \frac{e^{\frac{\alpha}{kT}}}{e^{\frac{\alpha}{kT}} - 1} d\alpha,$$

(wobei sinngemäß $\alpha_m = \frac{h\nu_m}{k}$ gesetzt ist) oder etwas anders angeordnet:

$$U = 3 N k T \left(\frac{kT}{\alpha_m} \right)^3 \int_0^{\frac{\alpha_m}{kT}} \frac{e^{\frac{\alpha}{T}}}{e^{\frac{\alpha}{T}} - 1} d\left(\frac{\alpha}{T} \right),$$

oder, wenn man schließlich noch eine „charakteristische“ Temperatur θ durch die Beziehung

$$(76) \quad \frac{kT}{\alpha_m} = \theta = \frac{h\nu_m}{k}$$

einführt:

$$(77) \quad U = 3 N k T \cdot \theta \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^{\frac{\alpha}{T}}}{e^{\frac{\alpha}{T}} - 1} d\left(\frac{\alpha}{T} \right).$$

Setzt man endlich noch zur Abkürzung

$$\frac{\theta}{T} = x,$$

so folgt die relativ einfache Form:

$$(78) \quad U = 3 N k T \cdot \frac{\theta}{T^2} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^{\frac{\alpha}{T}}}{e^{\frac{\alpha}{T}} - 1} d\left(\frac{\alpha}{T} \right).$$

Nehmen wir jetzt ein Mol (bzw. ein Elementarquant) unseres einatomigen Körpers, d. h. setzen wir $N = N_0$, den Avogadro'schen Zahl, so wird U entsprechend gleich dem Volumen eines Mol bzw. Elementars, und wir erhalten aus (78) durch Differentiation nach T die Abweichung C_v unseres Festkörpers. Man findet, da $\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dT}$ ist:

$$C_v = 3 N k \left[\frac{\theta}{T^2} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^{\frac{\alpha}{T}}}{e^{\frac{\alpha}{T}} - 1} d\left(\frac{\alpha}{T} \right) - \frac{\theta}{T^2} \right],$$

oder, da $k = \frac{R}{N_0}$ ist:

$$(79) \quad C_v = 3 R \cdot \left[\frac{\theta}{T^2} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^{\frac{\alpha}{T}}}{e^{\frac{\alpha}{T}} - 1} d\left(\frac{\alpha}{T} \right) - \frac{\theta}{T^2} \right].$$

$3 R$ ist nun der nach dem Equipartitionstheorem (dem Dulong-Petit'schen Gesetz) folgenden Wert für C_v , der bei sehr hohen Temperaturen erreicht wird; wir können also (79) auch schreiben:

$$(80) \quad \frac{C_v}{C_{v_{\infty}}} = \frac{\theta}{T^2} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{e^{\frac{\alpha}{T}}}{e^{\frac{\alpha}{T}} - 1} d\left(\frac{\alpha}{T} \right) - \frac{\theta}{T^2}.$$

Wenn diese Formel richtig ist, so bedeutet sie, daß die Atomismen aller einatomigen Stoffe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch eine universelle Funktion von $\mu = \frac{\theta}{T}$ dargestellt werden, eine Folgerung, die auch der einfachen Einatomistischen Theorie eigenständig war. Inwieweit diese Forderung der Theorie durch die Erfahrung anspiekt wird, wird nachher diskutiert werden.

Zunächst wollen wir den Ausdruck (33) für sehr hohe Temperaturen ($\mu = 0$) und sehr niedrige Temperaturen ($\mu = \infty$) diskutieren. Für letzteren Fall muß natürlich, wenn die ganze Theorie brauchbar sein soll, der Äquipartitionsatz $U = 3 R$ sich ergeben, d. h. der Ausdruck auf der rechten Seite von (33) muß gleich 1 werden. Nehmen wir nun μ sehr klein an, so können wir in den beiden Exponentialfunktionen im Nenner eine Taylorsche Entwicklung vornehmen, die mit dem linearen Glied abhebt. Das gibt zunächst:

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} \left(\frac{C_v}{C_{vm}} \right) = \frac{12}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{t^2 dt}{1} = \frac{12}{\pi^2} = \frac{12}{\pi^2} \int_0^{\infty} t^2 dt = 3,$$

und das ist in der Tat gleich 1, wonüt wirklich aus der Debye'schen Theorie für hohe Temperaturen sich ergibt:

$$(C_v)_{T=\infty} = 3R.$$

Damit ergibt sich natürlich auch für U bei hohen Temperaturen der Äquipartitionsatz:

$$(U_{\text{at}})_{T=\infty} = 3RT.$$

Nehmen wir nun auch den Grenzfali sehr kleiner Temperaturen ($\mu = \infty$). Dann können wir in dem Integral in (33) die obere Grenze gleich ∞ setzen, wenn das Integral ein reiner Zahlenfaktor wird, der Ausdruck

$$\frac{1}{e^{\mu} - 1}$$

wird angenähert, da 1 neben e^{μ} zu vernachlässigen ist, gleich $3 \pi e^{-\mu}$, und das ist für unendliches μ gleich Null. Wir suchen also für sehr tiefe Temperaturen, wenn wir noch für μ den Wert $\frac{\theta}{T}$ einsetzen:

$$(34) \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{C_v}{C_{vm}} \right) = 12 \frac{T^3}{\theta^3} \int_0^{\infty} \frac{t^2 dt}{e^t - 1},$$

d. h. wenn wir zur Ableitung

$$\int_0^{\infty} \frac{t^2 dt}{e^t - 1} = \pi^2$$

setzen:

$$(34) \quad C(T)_{T \rightarrow 0} = C_{\infty} \cdot \frac{12\pi^5}{15} \cdot T^3,$$

d. h. die spezifische Wärme einatomiger fester Körper ist bei tiefen Temperaturen proportional der dritten Potenz der absoluten Temperatur, die nimmt also von dritter Ordnung mit sinkender Temperatur zu Null ab. Das ist nun der fundamentale Unterschied gegen die ursprüngliche Einsteinsche (und auch Nernst-Lindemannsche) Formel, daß hier C_v nicht mehr exponentiell, d. h. von unendlich hoher Ordnung, Fall wird, und darauf beruht auch die sich gleich ergebende Überlegenheit der Debye'schen Theorie im Verhältnis zur Erfahrung.¹⁾

Wir wollen nun auch den Zahlenwert von \mathcal{V} bestimmen. Wir können schreiben:

$$\mathcal{V} = \int_0^{\infty} \frac{P \cdot e^{-t} dt}{1 - e^{-t}} = \int_0^{\infty} dt \cdot P \cdot e^{-t} [1 + e^{-t} + e^{-2t} + e^{-3t} + \dots],$$

oder einfacher:

$$(35) \quad \mathcal{V} = \sum_{i=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dt \cdot P^i \cdot e^{-it}.$$

Jedes dieser Integrale läßt sich durch partielle Integration berechnen. Wir haben der Reihe nach, wenn wir $i \neq 0$ als neue Variable einführen:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} P^i \cdot e^{-it} dt &= \frac{1}{i} \int_0^{\infty} q^i \cdot e^{-q} dq = -\frac{1}{i} \int_0^{\infty} q^i d(e^{-q}) \\ &= -\frac{1}{i} \left[q^i e^{-q} \right]_0^{\infty} + \frac{1}{i} \int_0^{\infty} e^{-q} q^i dq. \end{aligned}$$

¹⁾ Es ist bekannt zu machen, wozu Schuster kommen hingetrennt hat (Zeitschr. f. Physik 7, pag. 331, 1921), daß das T^3 -Gesetz streng genommen nur gilt für $N = \infty$. Da wir es immer mit einer endlichen, wenn auch sehr großen Zahl von Freiheitsgraden zu tun haben, mußte ich schon tief-Temperaturen ein Gebiet einzeichnen, in dem C_v exponentiell verschwindet, wie nach Einstein und Nernst-Lindemann. Wenn auch diese Temperaturschranke in gewissen Fällen exponentiell nie erreicht werden kann, so hat diese Festsetzung doch grundsätzliche Bedeutung, indem sich zeigen läßt, daß bei diesen extrem tiefen Temperaturen nicht nur der Betrag der spezifischen Wärme, sondern alle thermodynamischen Begriffe ihre Bedeutung verlieren; bei so extrem tiefen Temperaturen hat ein reelles mechanisches System eben zu wenig Freiheitsgrade, als daß thermodynamische Begriffe noch verwendet werden dürfen. Alle thermodynamischen Betrachtungen u. d. h. die mit dem absoluten Nullpunkt der Temperatur operieren, sind daher grundsätzlich unzulässig. Man vgl. hierzu auch M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Auflage (1921), pag. 239 ff.

ist:

$$(33) \quad \frac{C_v}{C_{\infty}} = \frac{12}{\pi^2} \sum_{q=1}^{\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} t^2 e^{-qt} dt = \frac{12}{\pi^2} \sum_{q=1}^{\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} t^2 e^{-qt} dt = \frac{3\pi}{\pi^2}.$$

Die Summe der Integrale im ersten Gliede ist nach (30) gleich π und hat also den Wert $\frac{\pi^2}{12}$.

Das zweite Integral kann ähnlich wie (33) geschrieben werden, wo nur die untere Grenze ebenfalls durch π zu ersetzen ist und wo für η wieder $q/2$ geschrieben werden mag:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} t^2 e^{-qt} dt = -\frac{1}{q^2} \left[(2-q)^2 e^{-qt} + 2(2-q)e^{-qt} + 2e^{-qt} + 2e^{-qt} \right].$$

Die obere Grenze liefert überall Null, so daß einfacher folgt:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} t^2 e^{-qt} dt = \frac{e^{-q\pi}}{q^2} (q^2 \pi^2 + 2q\pi + 2).$$

oder endlich:

$$(34) \quad \int_0^{\frac{\pi}{2}} t^2 e^{-qt} dt = e^{-q\pi} \left[\frac{1}{q^2} + \frac{2}{q^2 \pi} + \frac{2}{q^2 \pi^2} + \frac{2}{q^2 \pi^3} \right].$$

Insgesamt ergibt sich also nach (33) und (34) folgende Darstellung für mittlere Temperaturen:

$$(35) \quad \frac{C_v}{C_{\infty}} = \frac{4\pi^2}{3} \cdot \frac{1}{\pi^2} = \frac{4}{3} - 12\pi \sum_{q=1}^{\infty} e^{-q\pi} \left[\frac{1}{q^2} + \frac{2}{q^2 \pi} + \frac{2}{q^2 \pi^2} + \frac{2}{q^2 \pi^3} \right].$$

Tatsächlich brauchen von der hier auftretenden Summe stets nur wenige Glieder berechnet zu werden. Will man nur eine Genauigkeit von $1/10$ haben, so genügt im Intervalle von $T=0$ bis $T=\frac{\pi}{12}$ bereits das erste Glied von (35) allein; bei derselben Genauigkeit genügen von $T=\frac{\pi}{12}$ bis $T=\frac{\pi}{6}$ die drei ersten Summenglieder; die Berechnung von 4 Gliedern bringt die Genauigkeit im ganzen Intervalle von $T=0$ bis $T=\frac{\pi}{6}$ auf über $1/10$. Um ein Beispiel zu geben, sei erwähnt, daß die charakteristische Temperatur des Diamants nach der Debye'schen Formel gleich 1843° abs. ist. Für das Intervall $T=0$ bis $T=\frac{\pi}{12}=157^\circ$ abs. genügt also das erste Glied von (35), bis $T=\frac{\pi}{6}=314^\circ$ abs. müssen die drei bzw. vier ersten Summenglieder hinzugenommen werden.

Wie bestätigt sich nun die Debye'sche Formel (35) an der Erfahrung? Zunächst: wie steht es mit der qualitativen Forderung, daß C_v nach (35) eine universelle Funktion von π , d. h. von $\frac{\pi}{T}$ ist? Wenn diese Forderung

zutritt, so müssen für sämtliche einatomigen Stoffe die Kurven der Absorwien zusammenfallen, wenn statt T die Größe $\left(\frac{T}{\sigma}\right)$ als Abszisse aufgetragen wird. Diese Forderung ist tatsächlich in vollem Umlange, wenigstens für tiefe Temperaturen, erfüllt, wie ein Blick auf die Fig. 85 zeigt, in der die Absorwien von Al, Ag, Os dargestellt sind: Die gemessenen Punkte liegen sämtlich auf einer glatten Kurve,

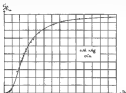


Fig. 85.

Das Verhalten ist jedoch nicht auf die genannten Stoffe beschränkt, sondern es lassen sich in diese Figur mit demselben Erfolge noch eintragen die Stoffe Pb, Sn, C, Ca, Ti, Ag, J, Cl, Na; ja sogar die mehratomigen Verbindungen KBr, KCl, CaF_2 , FeS_2 .¹⁾ Wir tragen diese Stoffe nur deshalb nicht ein, weil die Zahl der Punkte viel zu groß ist, um in einer Kurve Platz zu finden.

Die angenommene Kurve ist die nach der Debye'schen Formel berechnete. Es stimmt also auch quantitativ, wenigstens in Gebieten tiefer Temperaturen, wo früher die größten Abweichungen waren, die neue Theorie mit der Erfahrung überein. Speziell bestätigt sich das T^3 -Gesetz für tiefe Temperaturen, das insbesondere durch sehr sorgfältige Messungen von Eucken, Schwers und Nernst für eine Anzahl von Stoffen geprüft worden ist. Dagegen sind bei hohen Temperaturen für die Mehrzahl der Stoffe erhebliche Abweichungen von der Debye'schen Theorie vorhanden, die die Veranschaulicher übersteigen: hier fallen die Kurven nicht

¹⁾ Vgl. hierzu das zusammenfassende Bulletin von E. Schrödinger, „Der Energieinhalt der Festkörper“, Phys. Zeits. 29, pag. 404ff., 1918. Dort sind sämtliche oben aufgeführten Stoffe in Kurven vereinigt.

nicht streng einwirkend, sondern es zeigen sich teilweise Eigentümlichkeiten.¹⁾ Wir kommen später noch auf diese Frage zurück.

Die θ -Werte sind bei den obigen Angaben natürlich so bestimmt, daß der Anschluß ein möglichst glatter wird.

Um den genaueren die Herleitungsmessung der Debye'schen Gleichung mit der Erfahrung zu zeigen, wollen wir wieder unsere alte Tabelle für Diamant nehmen, in der jetzt die letzte Spalte die nach Debye berechneten Werte von C_v enthält; θ ist gleich 1680° abg. genommen.

T	C_v bereh.	C_v ber. nach (99)
50°	0,00	0,00
100°	0,00	0,00
200°	0,02	0,024
300°	0,04	0,060
400°	0,14	0,177
500°	0,26	0,30
600°	0,38	0,41
700°	0,48	0,51
800°	0,56	0,60
900°	0,62	0,67
1000°	0,66	0,72
1200°	0,72	0,80
1400°	0,76	0,86
1600°	0,79	0,90
1800°	0,81	0,93
2000°	0,82	0,95

Man erkennt, daß hier der erste Abfall, der für die Elementarteile Theorie bei tiefen Temperaturen charakteristisch war, nicht mehr stattfindet, so daß wir berechtigt sind, für elementare Körper bei tiefen unendlichen Temperaturen in der Debye'schen Formel die Lösung des Problems der spezifischen Wärme zu sehen. Wie es kommt, daß diese Formel auch den obigen Angaben nach für kristallisierte und mehrwertige Stoffe gilt (bei tiefen Temperaturen), wird später erörtert werden. Vorher wollen wir noch eine dritte Prüfung der Debye'schen Theorie versuchen. Die charakteristische Temperatur θ , oder, was nach (76) aus demselben bekannt, die maximale Schwingungszahl ν_{\max} , die sogenannte „Grenzfrequenz“, haben wir bisher so bestimmt, daß die Anpassung der theoretischen Werte an die gemessenen eine möglichst gute wird. Wir können aber ν_{\max} , d. h. θ , auch nach (76) und (99) aus den elastischen Konstanten λ und μ des Materials berechnen. Mit dem Elastizitätsmodul E , dem Querkontraktionskoeffizienten ν und dem Kompressionsmodul K

¹⁾ Für ganz hohe Temperaturen fallen die Kurven natürlich wieder zusammen; dort gilt ja das Dulong-Petitsche Gesetz. Das oben Gesagte bezieht sich also auf ein mittleres Temperaturgebiet, oberhalb der Gültigkeit des T^3 -Gesetzes und unterhalb der Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes.

hängen λ und μ folgendermaßen zusammen [Bd. I, pag. 549, Gl. (34a) sowie pag. 547, Gl. (45)]:

$$\frac{\rho(2\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} = E,$$

$$\frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} = \sigma,$$

$$\frac{2\lambda + 2\mu}{2} = K.$$

Kombiniert man diese Gleichungen mit (35) und (36), so erhält man für Θ die folgende Gleichung, in der M das Molekulargewicht, K die Krugradiuszahl ist:

$$(37) \quad \Theta = \frac{h}{T} \left(\frac{EK}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{K^{\frac{1}{2}}}{K^{\frac{1}{2}} f^{\frac{1}{2}}(\sigma)} = \frac{1}{f^{\frac{1}{2}}(\sigma)}.$$

Dabei ist

$$f(\sigma) = 2 \left(\frac{2}{3} - \frac{1+\sigma}{1-\frac{2}{3}\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{1+\sigma}{1-\frac{2}{3}\sigma} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Setzt man die Zahlenwerte für h , k und K ein, so wird:

$$(37) \quad \Theta = \frac{30,74 \cdot 10^{-4} K^{\frac{1}{2}}}{M^{\frac{1}{2}} f^{\frac{1}{2}}(\sigma)}.$$

Für die Metalle sind die genannten Größen durch mikroskopische Messungen bekannt (Bd. I, pag. 578); für diese Stoffe kann man also auch v_m bzw. Θ berechnen. Die Übereinstimmung dieser auf elastischem Wege bestimmten Werte mit den auf „thermischen“ Wege (durch den Verlauf der spezifischen Wärmen) ermittelten liefert eine neue Probe auf die Richtigkeit der Debye'schen Theorie. Die folgende Tabelle¹⁾ gibt Aufschluß darüber; in der zweiten und dritten Spalte derselben sind die Θ -Werte aus thermischen und elastischen Messungen nebeneinander eingetragen.

Material	Θ thermisch	Θ elastisch	Θ spezif.
Pb	96	76	—
Cl	166	154	—
KBr	177	—	177
Ag	216	206	—
KCl	226	227	226
KaCl	261	266	261
Ca	277	261	—
Al	306	419	—
Fe	445	464	—
CaF ₂	474	510	445
PdS ₂	495	581	—
C _{graphit}	1565	—	—

¹⁾ Die Tabelle ist (publiziert) der genannten Zusammenstellung von Schrödinger entnommen.

Die Übereinstimmung ist im allgemeinen so gut, als man es bei der relativ großen Unsicherheit der elastischen Größen erwarten kann: die Größenordnung ist jedenfalls vorzüglich getroffen, und man kann an dem nahen Zusammenhang zwischen Θ bzw. v_m und den elastischen Konstanten in festen Stoffen nicht zweifeln. Das heißt aber nicht anderes, als daß die Wärmeschwingung in festen Stoffen identisch mit den elastischen Eigenschwingungen derselben ist. Nach der obigen Tabelle besitzt der Diamant das größte Θ ; dies ist nach (97) zu erwarten, da seine Härte (d. h. sein Kompressionsmodul) sehr groß und sein Atomgewicht gering ist.

In der obigen Tabelle ist noch eine vierte Spalte „ $M_{\text{gem.}}$ “ angelegt. Damit hat es folgende Bedeutung:

Die elastischen Schwingungsmoden des festen Körpers, die in der Debye'schen Theorie auftreten und deren größte die Grenzfrequenz v_m ist, sind die einzig möglichen, die unser Körper ausführen kann. Nun kennen wir — zwar nicht bei den einatomigen, aber bei den mehratomigen Substanzen — durch optische Untersuchungen, u. B. durch Messung der Reflexionsvermögen, gewisse Eigenschwingungen, die der betreffenden Substanz angehören. Diese müssen unter den Debye'schen Eigenschwingungen mitzufassen sein, und es liegt nahe, einen Zusammenhang zwischen der Grenzfrequenz v_m und diesen optischen Schwingungszahlen (den sogenannten von Rubens entdeckten „Reststrahlen“) zu vermuten. Rechnet man aus diesen optisch bestimmten v die zugehörige charakteristische Temperatur Θ aus, so bekommt man die in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen Werte, die in der Tat so gut mit den andern Werten Θ übereinstimmen, daß man an einen Zusammenhang nicht zweifeln kann. Damit treten die optischen Eigenschwingungen in Beziehung zum elastischen Verhalten des Materials. Der erste, der diesen Gedanken eines Zusammenhangs zwischen optischen und elastischen Schwingungen ausgesprochen und eine angenäherte Theorie aufgestellt hat, war Madelung.⁵⁾ In der Debye'schen Gleichung (97) hat man in gewissem Sinne die exakte Formulierung dieses Madelung'schen Gedankens zu erblicken; nur kommt in der Debye'schen Theorie nicht zum Ausdruck, daß die v_m eben auch optisch bestimmt werden können. Das hängt offenbar eng zusammen mit der Einstrahlung des atomistisch gebauten Körpers durch ein Kontinuum, die der Debye'schen Theorie eigenständig ist. Denn wie die Dispersionstheorie uns zeigen wird, lassen sich die optischen Eigenschaften nur auf atomistischer Grundlage verstehen. Es besteht daher, trotz der bedeutenden Erfolge der Debye'schen Theorie, das Bedürfnis nach einer atomistischen Theorie, die u. a. den obigen Gedankengang erst klar herausstellen kann (vgl. hierzu weiter unten).

⁵⁾ Madelung, Göttinger Nachrichten, 1908, pag. 106; 1910, pag. 61.

Es bleibt noch die oben aufgeworfene Frage zu beantworten, wieweit für tiefe Temperaturen die Debye'sche Theorie (das T³-Gesetz) auch bei kristallisierten und molekulonigen Stoffen gelten kann.

Zu dem Zwecke wollen wir die 3N Eigenfrequenzen eines Gitteratoms eines Körpers, oder kurz gesagt, sein elastisches „Spektrum“ etwas näher betrachten. Die niedrigste Schwingung bildet die Grenzfrequenz ν_0 aus, und diese bedeutet im Körper eine gewisse Wellenlänge, da sie sich durch denselben mit „Schallgeschwindigkeit“ fortpflanzt. Allerdings ist die Wellenlänge verschieden, je nachdem es sich um eine longitudinale oder transversale Welle handelt, da diese beiden Arten ja verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten besitzen. Doch kommt es uns hier nur auf die Größenordnung an. Definieren wir also eine eigenartige, fiktive Art mittlerer Fortpflanzungsgeschwindigkeit c_m — diese Mischung wird durch die Gl. (75) angedeutet —:

$$(98) \quad \frac{3}{c_m^2} = \frac{1}{c_l^2} + \frac{1}{c_t^2},$$

so läßt sich (75) schreiben:

$$(99) \quad \nu_0 = \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{P}{V}}{\frac{3}{c_m}},$$

oder der Größenordnung nach:

$$(100) \quad \frac{\nu_0}{c_m} = \sqrt[3]{\frac{P}{V}}.$$

$\frac{\nu_0}{c_m}$ ist aber die (der mittleren Geschwindigkeit c_m entsprechende) mittlere Wellenlänge λ_m der Schwingung ν_0 im Körper; also haben wir die Beziehung:

$$(101) \quad \lambda_m = \sqrt[3]{\frac{V}{P}}.$$

$\sqrt[3]{\frac{V}{P}}$ ist aber der mittlere Atomabstand der Atome des Körpers¹⁾, so daß wir das Resultat erhalten: Die der Grenzfrequenz ν_0 entsprechende mittlere Wellenlänge λ_m ist von der Größenordnung des mittleren Atomabstandes.

Viel länger sind natürlich die den unteren Schwingungszahlen entsprechenden Wellenlängen: auch ohne genauere Rechnung sieht man, daß auf eine dieser Wellenlängen unendlich viele Atomabstände kommen. Diese unteren Schwingungen sind ja direkt identisch mit den „akustischen“, d. h. mit dem Ohr wahrnehmbaren Schwingungen, die unser Körper aufnehmen kann und deren Wellenlänge mit den Lineardimensionen unseres Körpers vergleichbar ist. Diese akustischen Schwin-

¹⁾ Denn $\frac{V}{P}$ ist das einem Atom zuzurechnende Volumen; wird dasselbe als Kubus gedacht, so ist $\sqrt[3]{\frac{V}{P}}$ dessen Seitenlänge, d. h. der mittlere Atomabstand.

genügt, so ist $\sqrt[3]{\frac{V}{P}}$ dessen Seitenlänge, d. h. der mittlere Atomabstand.

gesprochen haben aber nach dem Quantensatz bei tiefen Temperaturen der Hauptteil der Energie, während die höheren Schwingungszahlen dann fast bedeutungslos sind. Und das ist nun der entscheidende Punkt, daß es bei tiefen Temperaturen nur auf die „akustischen“, d. h. tiefen Schwingungen ankommt. Da nämlich die ihnen entsprechenden Wellenlängen nach dem obigen groß sind gegen die Abstände und Größe der Atome, so kann jeder beliebige Körper bei tiefen Temperaturen als Kontinuum betrachtet werden, weil die individuellen Freiheiten der atomistischen Struktur gegen die Wellenlänge verschwinden. D. h. aber: Für alle Körper müssen wir erwarten — und das stimmt, wie wir wissen, mit der Erfahrung überein —, daß bei tiefen Temperaturen das T^3 -Gesetz eintritt.

Zeigt diese Betrachtung ebenfalls, daß bei tiefen Temperaturen die Debye'sche Theorie einen weitaus Gültigkeitsbereich besitzt, als man nach den ihr zugrunde liegenden Annahmen hätte erwarten sollen, so zeigt sie andererseits, daß für höhere Temperaturen, bei denen die kürzeren Wellen wesentlich ins Gewicht fallen, eine Übereinstimmung mit der Theorie überhaupt nicht mehr zu erwarten ist: Für Wellenlängen, die mit dem Atomzustand vergleichbar sind, kann kein Körper mehr als Kontinuum betrachtet werden, bzw. nicht durch ein Kontinuum approximiert werden. Dagegen beobachtet man auch, wie schon hervorgehoben, bei höheren Temperaturen individuelle Abweichungen: hier gibt es keine universelle Funktion mehr, sondern hier spielen Kristallkonstanten eine wesentliche Rolle.

Bei sehr hohen Temperaturen, wo das Debye-Freiliche Gesetz gilt, stimmt die Debye'sche Theorie wieder mit der Erfahrung überein. Das könnte zunächst als ein Widerspruch gegen die obige Überlegung erscheinen; denn hier müssen ja erst recht die kürzeren Wellenlängen ins Gewicht fallen. Aber hier tritt der neue Umstand auf, daß die auf einem Freiheitsgrad entfallende mittlere Energie (56), von ν praktisch unabhängig wird und einfach in kT übergeht. Für höchste Temperaturen möglichen sich dieser Wert einfach mit der Gesamtzahl $3N$ der möglichen Schwingungszahlen: hier kommt es nicht mehr auf die „Verteilung“ der Schwingungszahlen, sondern nur auf die Gesamtzahl an.

Die oben erwähnten Abweichungen von der Debye'schen Theorie kann man nach Nernst (z. B. bei hohen Verbindungen) dadurch zum Verschwinden bringen, daß man zur Debye'schen Formel (77) für die Gesamtenergie eines Mole noch ein (oder mehrere) Glieder hinzufügt, die entsprechend der Einstein'schen Formel (82) mit geeigneten Werten ν_1 gebildet sind, d. h. wenn man schreibt:

$$(182) \quad U = \frac{3N}{\epsilon^2} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} + 3N \sum_i \frac{1}{e^{\frac{\nu_i}{T}} - 1}.$$

Man kann sich diese Kombination nach Kerner¹⁾ folgendermaßen erklären: Nach der neueren Untersuchungen von H. v. Lang, Dragg u. a. über die Struktur der wirklichen Festkörper, d. h. der Kristalle, kann man es als selbstverständlich betrachten, daß dieselben im allgemeinen aus mehreren Bauelementen aufgebaut sind, in deren Begrenzungen sich nicht die Moleküle, sondern die Ionen bzw. Ionengruppen befinden. Z. B. lassen sich die (optisch einachsigen) Karbonate auffassen aus zwei (rhombisch-triäxialen) Bauelementen, deren eines die Ca-Ionen, deren anderes die CO_3 -Ionen trägt.²⁾ Betrachten wir nun die CO_3 -Gruppe — solange wir allgemein — zunächst als starres Gitter, so würden wir den Körper als ein Ca-Ionen und starren CO_3 -Ionen bestehend auffassen, und diese bilden ein gekoppeltes System, auf das die Eohy-vaschen Betrachtungen — erst verallgemeinert für anisotrope Kristalle — angewendet werden können. Aber in Wirklichkeit sind die CO_3 -Gruppen usw. nicht starr, sondern können selbst „innere“ Schwingungen ausbilden. (Z. B. können die drei O-Atome gegen das im gemeinsamen Schwerpunkt befindliche C-Atom schwingen usw.) Diese „inneren“ Schwingungen sind weitgehend unabhängig von den Kristallen, die die ganze Gruppe mit den übrigen Ionen des Kristalls verbinden. Dann werden diese deskripten inneren Schwingungen jebe nach der Quantenformel ein Einstein-Oster-Rosen massen. Damit wäre die Unfähigkeit bzw. Brauchbarkeit der beschriebenen Formel (19) plausibel gemacht.

Diese inneren Schwingungen der einzelnen Ionen-Gruppen sind im allgemeinen optisch charakterisiert. Die Schwingung bezieht für die Wellenlänge, die ihnen entsprechen, ein besonders großes Reflexionsvermögen, wie wir später auf Grund der Dispersionstheorie zeigen werden. Anders ausgedrückt: Das Reflexionsspektrum besitzt ausgeprägte Maxima. Die Fig. 62 zeigt z. B. die den inneren Schwingungen der CO_3 -Gruppe entsprechenden Reflexionsmaxima, die die Karbonate nach Messungen von Schaefer und Schaefer³⁾ aufweisen; als Abszissen sind die Wellenlänge in 10^{-6}cm , als Ordinate die Reflexionsvermögen in Prozenten aufgetragen. Man erkennt, daß die Lage dieser Maxima, d. h. die Frequenzen dieser inneren Schwingungen, fast ganz unabhängig von dem Metall-Ion sind, mit dem die CO_3 -Gruppe verbunden ist. Ganz analoge Resultate haben Schaefer und Schaefer auch für andere Gruppen, z. B. für die Sulfate, Nitrate, Jodate, Bromate, Chlorate, Silicate, Chromate usw. gefunden. Es bestätigt sich also durchaus die Kernerische Auffassung von der Unabhängigkeit dieser Schwingungen, was seinen Ausdruck im Auftreten von Einstiegsstellen findet.

¹⁾ W. Kerner, Grundlagen des neuen Wissenschaften, Halle 1924, pag. 25; dort weitere Literatur.

²⁾ Natürlich läßt sich dieses CO_3 -Gitter weiter in ein O- und drei O-Gitter zerlegen.

³⁾ Schaefer und Schaefer, Ann. d. Phys. 84, pag. 285, 1924.

Es ist natürlich klar, daß die obigen Überlegungen keinen Anspruch darauf machen können, eine exakte Theorie zu sein. Eine solche muß die Beugegitterbewegungen direkt auf atomistischer Grundlage, nicht auf dem beschriebenen Umwege von Debye mit Hilfe des Kontinuums berechnen. Dies ist von Born und v. Kármán⁷⁾ und besonders von Born⁸⁾ geschehen, und zwar schon fast gleichzeitig mit der Theorie Debyes. Die ungeheure Schwierigkeit dieser Aufgabe beachtet ein. Es

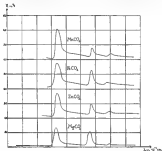


Fig. 11.

Ist daher nicht auffallend, daß die Resultate, soweit sie für die Theorie der spezifischen Wärme in Betracht kommen, nicht wesentlich über die Theorie Debyes hinausgehen: Man erhält auch auf diesem Wege, der ja natürlich zweifellos den Vorzug verdient, für tiefe Temperaturen das T^3 -Gesetz. Außerdem aber ergibt sich als allgemeine Formel tatsächlich eine solche vom Typus der Gl. (100), d. h. eine aus Debye-gliedern und Einstein-gliedern zusammengesetzte. Die

⁷⁾ M. Born und Th. v. Kármán, Phys. Ztschr. 32, pag. 305, 1931; 34, pag. 10 und 84, 1933.

⁸⁾ M. Born, Dynamik der Kristallgitter. Leipzig und Berlin 1933, bei R. G. Teubner.

Frequenzen der Einstrahlungsdienste stehen — was gleichfalls die Rayleighs Theorie im Gegensatz zur Johnsonschen vollkommen aufklärt —, in einfachem Zusammenhang mit den optisch wahrnehmbaren Frequenzen, namentlich des langwelligsten Rubinspektralen Rotstrahlens.

Wir können uns hier damit begnügen, auf diese Arbeiten hinzuweisen; auf ihre Bedeutung für die Optik, namentlich der Kristalle, Strahlung, werden wir später Gelegenheit haben.

181. Die spezifische Wärme der Gase.

Die kinetische Theorie der spezifischen Wärme der Gase lehrt, wie wir in Nr. 86 auseinandergesetzt haben, zu erheblichen Schwierigkeiten. Man wird von der Quantentheorie deren Beseitigung verlangen müssen, wenn man diese auf dem Rang einer ernst zu nehmenden wissenschaftlichen Hypothese Anspruch machen will.

Diese Schwierigkeiten der kinetischen Theorie beruhen heute ganz darauf, daß den einatomigen Gasen die drei rotatorischen, den zweiatomigen ein rotatorischer Freiheitsgrad fehlt. Ferner fehlen ihnen beiden bei normalen Temperaturen diejenigen Freiheitsgrade, die sich auf die innere Energie (d. h. die kinetische und potentielle Energie der Atome im Molekül) beziehen, welche die Moleküle in der älteren Theorie als absolut starr betrachtet werden müssen. Bei hohen Temperaturen allerdings machen sich diese inneren Freiheitsgrade in dem Maße mehr und mehr bemerkbar — vgl. die Tabelle der Nr. 86 auf pag. 368 —, als die Anheftung der Bindung der Atome im Molekül wächst. Wir beobachten demgemäß z. B. bei den zweiatomigen Gasen bei sehr hohen Temperaturen ein Anwachsen der Atomwärme C_v über den klassischen Wert 5 cal/grad hinaus, wie die angegebene Tabelle deutlich zeigt. Aber hier findet die kinetische Theorie gerade ihre größte Schwierigkeit, indem sie wohl die sprunghaftigen Annahmen der spezifischen Wärme, niemals aber (gemäß dem Äquivalenztheorem) ein allmähliches Anwachsen derselben erklären kann. Neumann¹⁾ hat das erste gewagt, der in der Quantentheorie eine Möglichkeit zur Auflösung dieser Schwierigkeiten suchte.

Betrachten wir zunächst die inneren Schwingungen des Moleküls bzw. bei einatomigen Gasen des Atoms. Die diese räumlichen Schwingungen betreffen werden — namentlich bei einatomigen Gasen, d. h. bei Atomen —, außerordentlich groß sein (von der Größenordnung 10^{14} sec⁻¹), weil die Bindungskräfte außerordentlich groß sind; es wird daher nach der Quantentheorie jede dieser inneren Schwingungen einen mittleren Energiobetrag nach (86):

$$\bar{e} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

¹⁾ W. Neumann, Zur Theorie der spezifischen Wärme usw. Ztschr. f. Elektrochemie, 1913, pag. 366.

erhalten, wenn ν , die betreffende Schwingungszahl ist. Diese Energie erreicht erst bei so hohen Temperaturen den Equipartitionswert kT , je größer ν ist. Es ist also eine weitere plausible, daß wir bei normalen Temperaturen und sogar bis 2000 Grad also, bei einatomigen Gasen nichts davon merken: sie verhalten sich wie absolut starre Körper. Allerdings muß erwartet werden, daß bei noch höheren Temperaturen diese jenseits Freiheitsgrade sich bemerkbar machen.

Ganz analog, nur mit etwas niedrigeren Schwingungszahlen, wird die Sache bei den zweiatomigen Gasen liegen. Bei Raumtemperatur beobachten wir nichts von diesem Freiheitsgrade; aber er liegt schon bei ca. 800 Grad an, sich bei einigen Gasen (vgl. Tabelle auf pag. 597) bemerklich zu machen, was bei höheren Temperaturen immer stärker hervortritt. Hier liegt jetzt nicht mehr die geringste Schwierigkeit für das Verständnis vor: der Nachbruch liegt ebenso, wie bei festen Körpern.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Rotation. Bedient ein Gasmolekül um eine Achse mit der Winkelgeschwindigkeit ω und ist das zugehörige Trägheitsmoment J , so ist die kinetische Energie:

$$\frac{J}{2} \omega^2 = \frac{J}{2} (2\pi \nu)^2.$$

Die Größe

$$\frac{h^2}{8\pi^2 J} = \nu$$

kann hier — das war der treibende Gedanke von Nernst — sinngemäß als die „Schwingungszahl“ aufgefaßt werden. Nehmen wir nun mit Nernst an — ganz im Sinne der Quantentheorie —, daß ein „Rotator“, analog wie ein Oszillator, die kinetische Energie nur in bestimmten Quanten $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ besitzen kann, so müssen wir setzen

$$(60f) \quad \nu_n = \frac{J}{2} \omega^2 = \frac{J}{2} (2\pi \nu_0)^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 J} \cdot n^2, \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Es ist dazu wiederhol zu bemerken: $\nu_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 J}$ ist diejenige „Schwingungszahl“ des Rotators, die er annimmt, wenn er gerade n Energiequanten besitzt.

Nernst setzt hier Nernst $n = \left(\frac{h\nu}{kT}\right)$ statt $n = (h\nu_0)$, mit der Begründung, daß der Rotator (a) nur kinetische Energie besitzt, während der Oszillator auch noch (im Mittel gleich viel) potentielle Energie habe. Es ist jedoch unvernünftig, daß hier die Plancksche Energiestufentheorie schon Schwierigkeiten bereitet, da hier schon halbe Energiestufen angenommen werden müssen, wenn beim Oszillator doch nicht die Rede war. Es zeigt sich eben hier bereits, was wir schon in Nr. 115 andeuteten, daß sich die Energiestufentheorie nicht als auf alle Fälle anwendbar erweist. Teilt man dagegen den Phasenraum des Rotators in genügend Zellen ab, so wird man hier zu der Folgerung geführt, daß nicht die Energie so quantisiert ist, sondern der Drehimpuls $J\omega$, der gleich $\frac{h\nu_0}{\nu_0}$ erlaß muß.

wie wir hier ohne Beweis annehmen. Im Jahre von 1922 tritt dann die Gleichung:

$$(108a) \quad J\omega_n = 2\pi v_n \cdot J = \frac{n \cdot h}{2\pi} \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Im weiteren Verlaufe führt dieser Ansatz zu denselben Resultaten, wie der ursprüngliche Newtonsche Quantelungsversuch.

Es sind also jedenfalls nicht alle Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 0 und ∞ möglich, sondern nur bestimmte diskrete Werte derselben. Das hat natürlich zur Folge, daß das Maxwell'sche Verteilungsgesetz für die Rotationsgeschwindigkeiten, das in den Gl. (101) bis (104) des vorhergehenden Kapitels ausgesprochen ist, in Einnahme nicht mehr gelten kann: die das Verteilungsgesetz darstellende „Kurve“ kann nur noch aus diskreten Punkten bestehen.

Wir wollen nun die Größe der Schwingungszahlen v_n abschätzen. Aus (108) bzw. (108a) ergibt sich:

$$(104) \quad v_n = n \frac{h}{4\pi I J}$$

und für die kleinste von Null verschiedene Schwingungszahl v_1 folgt es:

$$(105) \quad v_1 = \frac{h}{4\pi I J}.$$

Dies wollen wir — als den für die Rechnung ungeeigneten Fall — der weiteren Betrachtung zugrunde legen.

Wir wissen nun die Größe des molekularen Trägheitsmoments J kennen. Nach einer Methode, die wir in der nächsten Nummer besprechen wollen, hat man für zweiatomige Gase für eine Rotation senkrecht zur



Verbindungsline der beiden Atome (Fig. 83) für J , (den wir hier den Index 1 beifügen wollen, um die Lage der Rotationsachse zu charakterisieren) etwa den Wert gefunden:

$$(106) \quad J_1 = 10^{-40} \text{ gr cm}^2.$$

Viel kleiner natürlich ist das Trägheitsmoment $J_{||}$ bei der Rotation um die Verbindungsline der beiden Atome als Achse, und von derselben Größenordnung wie J_1 wird das Trägheitsmoment für ein starkes Atom sein, wie es für die einatomigen Gase in Betracht kommt. Einen Anhaltspunkt für die Größe von $J_{||}$ liefern nun die modernen Atommodelle, die

gleichfalls mit Hilfe der Quantentheorie gewonnen sind; wir können genauer darauf erst im Schlußbuche eingehen und begnügen uns hier mit einer (ganz rohen) Angabe der daraus folgenden Werte. Man kann etwa annehmen, daß J_z rund 100 bis 1000mal kleiner ist als J_{zz} . Also ist ein mittlerer Wert von J_z :

$$(107) \quad J_z = \frac{1}{1000} J_{zz} = 2 \cdot 10^{-48} \text{ gr cm}^2,$$

Dementsprechend ist auch die Schwingungszahl ν_z gemäß (106) etwa 1000mal kleiner als ν_{zz} . Die Rotation um die Verbindungsachse kann sich also erst bei ganz außerordentlich hohen Temperaturen bemerklich machen, weil eben ν_z wie die etwas weiter unten in Gl. (108) folgende Berechnung zeigt, enorm groß ist. Bei Raumtemperatur scheint also der Freiheitsgrad aus, der der Rotation um die Verbindungsachse der beiden Atome entspricht, wenn der experimentelle Befund aufgeklärt ist. Von derselben Größenordnung ist die Rotationsgeschwindigkeit für alle drei Rotationsachsen bei einatomigen Gasen; hier stimmen also — in Übereinstimmung mit dem Experiment — bei normalen Temperaturen sämtliche rotatorische Freiheitsgrade.

Aus (106) gewinnt man mit den Zahlenwerten (104) und (107) folgende Werte:

$$(108) \quad \begin{cases} \nu_{zz} = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}, \\ \nu_z = 2 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}. \end{cases}$$

Nach (21) ist für Diamant, der von den festen Körpern das größte ν besitzt: $\nu_{\text{Diam}} = 5 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, also ν_{Diam} rund zehnmal größer als das hier berechnete ν_{zz} . Es ist also ganz klar, daß die beiden rotatorischen Freiheitsgrade, die der Rotation um eine zur Verbindungsachse des Atoms senkrechte Achse entsprechen, jedenfalls bei normalen Temperaturen vorhanden sind, genau aus demselben Grunde, weshalb bei festen Stoffen bei normalen Temperaturen das Dulong-Petit'sche Gesetz gilt.

Es leuchtet ferner folgendes ein: Für sehr tiefe Temperaturen muß es ersichtbar sein, daß auch diese beiden rotatorischen Freiheitsgrade verschwinden, wieder ganz genau so, wie bei festen Körpern die Atomevibrationen unter dem Dulong-Petit'schen Wert sinken. Und zwar kann man quantitativ folgendes bemerken: Der Wasserstoff (H_2) besitzt im Vergleich zu dem übrigen zweiatomigen Gasen offenbar das kleinste Trägheitsmoment J_{zz} , also das größte ν_{zz} . Es muß also bei Wasserstoff schon bei nicht allzu niedrigen, begrenzten möglichen Temperaturen die Atomevibration C_v von 5 cal/grad allmählich auf 3 cal/grad, den Wert der einatomigen Gase, herabsinken.

Dies ist der wichtige Schluß, den Kernus in der genannten Arbeit zuerst gezogen und den dann Ruckens vollkommen bestätigt gefunden hat; die Zahlen Rechnungen sind von uns bereits in Nr. 56 auf pag. 555 gebracht worden.

Wenn auf den ersten Blick höchst überraschende Ergebnisse resultieren, so ist davon überzeugt, daß in der Quantentheorie ein ganz fundamentaler Gesichtspunkt in die Physik eingebracht worden ist.

Die quantitative Darstellung der Ruckenden Beobachtungen über die Abnahme der Isolationswärme des Wasserstoffes bei allerniedrigsten Temperaturen hat außerordentliche Schwierigkeiten gewieken, bis auch diese Frage ganz kurzlich mittels der modernen Quantentheorie (von Deuteron⁴) geklärt werden ist. Nach diesen Untersuchungen besteht der gewöhnliche Wasserstoff bei Raumtemperatur aus einem Gemisch im Verhältnis 1:3 zweier verschiedenen Modifikationen, die als „Para-“ und „Ortho-Wasserstoff“ bezeichnet werden. Der Verlauf der Isolationswärme des Wasserstoffes ist also durch die Ueberschneidung zweier verschiedener Kurven zu erklären. Tatsächlich ist es auch A. Becker⁵ und Becker-Herz und Hartack⁶ gelungen, die Existenz dieser zwei Modifikationen nach verschiedenen Methoden experimentell nachzuweisen, so daß man hier von einem glänzenden Triumphe nicht nur der modernen Quantentheorie, sondern auch der Experimentierkunst sprechen darf.

III. Die Größe des molekularen Trägheitsmomentes.

In der vorigen Nummer haben wir Angaben über das Trägheitsmoment⁷ von zweiatomigen Molekülen besetzt, die bei einer Rotation um eine zur Verbindungslinie senkrechte Achse auftreten. Wir wollen hier wenigstens eine Methode auseinandersetzen, die deren Bestimmung gestattet und die gleichzeitig eine starke Stütze der Auffassung der Quantentheorie ist.

Die inneren Schwingungen zweiatomiger Gase, die nicht chemische Elemente sind, z. B. von HF, HCl, HBr usw., machen sich aus her nicht zu erklärenden Gründen optisch bemerkbar, indem die genannten Gase an den ihnen Schwingungszahlen entsprechenden Stellen des Spektrums Absorption (bzw. bei Erhitzung Emission) zeigen. Solche Stellen sind z. B. für die genannten Gase:

$$(108) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{bei HF etwa bei der Wellenlänge} & 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm,} \\ \text{bei HBr etwa bei der Wellenlänge} & 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm,} \\ \text{bei HCl etwa bei der Wellenlänge} & \left\{ \begin{array}{l} 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ cm,} \\ 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ cm.} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Der Umstand, daß gleichzeitig die Moleküle rotieren, bedingt, worauf Bjerrum⁸ in einer wichtigen Arbeit zuerst aufmerksam gemacht hat,

⁴ Deuteron, Proceedings of the Royal Society 124, pag. 628, 1929.

⁵ A. Becker, Naturwissenschaften 17, pag. 123, 1929.

⁶ Becker-Herz und Hartack, Sitz.-Ber. d. physik. Akademie d. Wissenschaften, phys.-math. Klasse 1929, pag. 103; weitere Messungen von Becker und Mitscherlich in Zeits. f. phys. Chem., Abt. B, 4, pag. 1622, 1929; dort auch ein Vorschlag zum Demonstration der verschiedenen Eigenschaften der beiden Wasserstoffmodifikationen von E. Fischler (pag. 169).

⁷ M. Bjerrum, Nordfarskift, pag. 60, 1918.

eine Besonderheit in der Struktur dieser Absorptionsspektren, die wir jetzt auseinanderzusetzen wollen (Fig. 94).

In dieser Figur sei AA' ein verdrillbares Objekt, das in einem bestimmten Augenblicke mit der zur Beobachtungsrichtung senkrechten Ebene EE' den Winkel θ bildet, der, da das Objekt rotiert, stündlich veränderlich ist. Sehen wir zunächst davon noch ab, und nehmen wir gleichzeitig den Winkel θ einmal gleich Null an, so läßt sich die innere Schwingung der beiden Atome gegeneinander darstellen durch die Gleichung:

$$(116) \quad B \cos 2\pi \nu_0 t,$$

wenn ν_0 die Schwingungszahl dieser „inneren“ Schwingung bedeutet. Die beobachtete Intensität derselben ist natürlich eine Funktion der Amplitude B , auf deren genauere Form es hier nicht ankommt. Hat der Winkel θ nunmehr eine von Null verschiedene Größe, so kommt für die Beobachtung nur die Komponente der Amplitude parallel zur Ebene EE' in Betracht, d. h. die Größe $B \cos \theta$. Daher ist die zur Beobachtung gelangende Komponente der Schwingung dargestellt durch:

$$B \cos \theta \cos 2\pi \nu_0 t.$$

Nun ist aber θ stündlich veränderlich; wegen der gleichmäßigen Rotation ist also etwa:

$$(117) \quad \theta = \omega t = 2\pi \nu_1 t,$$

wenn ω die Winkelgeschwindigkeit der Rotation, ν_1 die Rotationsfrequenz in dem bisher benutzten Sinne ist. Die Kombination von (116) mit (117) ergibt:

$$(118) \quad B \cos 2\pi \nu_1 t \cos 2\pi \nu_0 t,$$

und dies ist der Schwingungszustand, wie er dem Beobachter erscheinen wird. Nach dem Additionstheorem der trigonometrischen Funktionen ist dies gleich:

$$(119) \quad \frac{B}{2} \cos 2\pi (\nu_0 + \nu_1) t + \frac{B}{2} \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_1) t.$$

Es treten also, wie Lord Rayleigh (bei anderer Gelegenheit) zuerst bemerkt hat, für den Beobachter infolge der Rotation zwei Schwingungen von den Schwingungszahlen

$$(120) \quad \begin{cases} \nu' = \nu_0 + \nu_1 \\ \nu'' = \nu_0 - \nu_1 \end{cases}$$

auf, die symmetrisch (in der Skala der Schwingungszahlen gemessen) zur ursprünglichen Schwingungszahl ν_0 liegen; der Beobachter sieht also zwei Spektrallinien statt einer in der Mitte derselben.



Fig. 94.

Bisher hatten wir nur stillschweigend angenommen, es sei nur eine Rotationsfrequenz $\frac{\omega}{2\pi} = \nu$ vorhanden, was aber den Tatsachen naturlich nicht entspricht. Und zwar werden nach der klassischen, nicht quantisierten Auffassung alle Winkelgeschwindigkeiten zwischen 0 und ∞ auftreten in bestimmter, durch das Maxwell'sche Verteilungsgesetz gegebener Verteilung. Nach der Quantenhypothese dagegen sind nur diskrete Werte der Rotationsfrequenzen vorhanden, namentlich gerade diejenigen, die wir in Gl. (106) berechnet haben.

Bleiben wir zunächst einmal bei der alten Auffassung, daß alle Rotationsfrequenzen von 0 bis ∞ existieren. Dann ist der Effekt, da zu jeder möglichen Rotationsfrequenz eine (114) entsprechende Wirkung gilt, daß die ursprünglich scharfe Spektrallinie von der Halbwertungszahl ν , nicht, wie wir bisher annahmen, in zwei scharfe Spektrallinien nach (114) auseinandergezogen wird, sondern in zwei breite Banden, die symmetrisch zur Mittellinie ν , sind. Der gesamte Verlauf der Absorption in diesen Banden wird natürlich durch das Maxwell'sche Verteilungsgesetz bestimmt. (Fig. 85.)

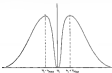


Fig. 85.

Die Maxima dieser Kurve weisen der Rotationsfrequenz ω zu, welche, da nach dem Maxwell'schen Gesetze in maximierter Zahl vorhanden ist. Diese können wir aber berechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Problem hier zweifachseitig ist, insofern nur Rotationsen von zwei einander entgegengesetzten Achsen in Frage kommen, die beide erreicht zur Verteilungslinie der beiden Achsen sind, ganz wie in der vorigen Nummer.

Nach Gl. (106) des nächsten Kapitels auf pag. 187 ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül eine bestimmte Winkelgeschwindigkeitskomponente zwischen ω_0 und $\omega_0 + d\omega_0$ besitzt, gleich:

$$W(\omega_0) d\omega_0 = \sqrt{\frac{2}{\pi I k T}} e^{-\frac{I \omega_0^2}{2 k T}} d\omega_0;$$

also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül gleichzeitig Komponenten zwischen

$$m_x \text{ und } m_x + \delta m_x,$$

$$m_y \text{ und } m_y + \delta m_y$$

befindet:

$$(115) \quad W(m_x, m_y) \delta m_x \delta m_y = \frac{1}{\pi^2 h^2} e^{-\frac{(\frac{1}{2}m_x^2 + \frac{1}{2}m_y^2)}{h^2 T}} \delta m_x \delta m_y.$$

Unter Einführung von Polarkoordinaten

$$m_x = m \cos \varphi,$$

$$m_y = m \sin \varphi,$$

$$m = + \sqrt{m_x^2 + m_y^2}$$

folgt daraus in bekannter Weise

$$(116) \quad W(m, \varphi) m d\varphi dm = \frac{1}{\pi h^2} e^{-\frac{1}{2} \frac{m^2}{h^2 T}} m d\varphi dm,$$

für dieselbe Wahrscheinlichkeit, und durch Integration nach φ zwischen 0 und 2π für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül eine resultierende Rotationsgeschwindigkeit zwischen m und $m + \delta m$ hat:

$$(117) \quad W(m) \delta m = \frac{1}{h^2} e^{-\frac{1}{2} \frac{m^2}{h^2 T}} m \delta m,$$

oder auch, dem Begriffe der Wahrscheinlichkeit entsprechend, die Anzahl ΔR_m dieser Moleküle, wenn R die Gesamtzahl ist:

$$(118) \quad \Delta R_m = \frac{1}{h^2} R e^{-\frac{1}{2} \frac{m^2}{h^2 T}} m \delta m.$$

Diesem Ausdrucke ist die Intensität der Absorption proportional. Es ergibt sich daraus zunächst, daß Moleküle mit der Rotationsgeschwindigkeit $m = 0$ nicht vorkommen; daher fällt die unveränderte Frequenz ν_0 nicht mehr auf, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befunde. Dieser Tatsache haben wir in der Darstellung des Fig. 84 bereits Rechnung getragen, indem die Ordinate an der Stelle der ursprünglichen Frequenz ν_0 den Wert Null hat. Es ist klar, daß die Maxima der Kurven in Fig. 85 für diejenigen Rotationsfrequenzen sich ergeben müssen, die nach (118) maximal vorkommen. Differentiation des Ausdrucke

$$\frac{1}{h^2} R e^{-\frac{1}{2} \frac{m^2}{h^2 T}} m$$

nach m und Nullsetzen des Differentialquotienten liefert das Ergebnis:

$$(119) \quad m_{\max} = \sqrt{\frac{h^2 T}{2}}.$$

Da $\frac{1}{\omega} = r$ ist, so folgt für die maximale Schwingungszahl der Rotation:

$$(126) \quad r_{\max} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{EF}{J_A}}.$$

Für die Lage der beiden Maxima erhalten wir somit nach (116):

$$(127) \quad \begin{cases} \varphi_{\max} = r_1 + r_{\max} = r_1 + \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{EF}{J_A}}, \\ \varphi_{\min} = r_1 - r_{\max} = r_1 - \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{EF}{J_A}}. \end{cases}$$

Die Differenz ($\varphi_{\max} - \varphi_{\min}$) der Schwingungszahlen der Maxima lautet:

$$(128) \quad \varphi_{\max} - \varphi_{\min} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{EF}{J_A}}.$$

Berechnen wir in Wellenlängen λ aus, so folgt für den Abstand der Maxima in der Wellenlängenskala (λ ist die Lichtgeschwindigkeit):

$$(129) \quad \lambda' - \lambda = \frac{EF}{\pi c} \sqrt{\frac{EF}{J_A}}.$$

In dieser Gleichung haben wir ein Mittel, um J_A zu bestimmen, und zwar ohne den Boden der klassischen Theorie verlassen zu haben.

Was ergibt nun die Beobachtung? Zunächst stimmt die Inzidenz mit der Theorie überein, als die gemessenen charakteristischen Absorptionen (106) tatsächlich Doppelbanden sind, die symmetrisch zu ihrer Mitte verlaufen. Ferner haben empfindliche Messungen von Paschen¹⁾ und E. v. Baker²⁾ ergeben, daß auch die durch (128) verlangte Temperaturabhängigkeit der Differenz ($\lambda' - \lambda$) tatsächlich besteht. Man kann also diese Gleichung mit Vertrauen benutzen, um J_A zu berechnen. Es ergibt sich so — die erste benötigte Bestätigung hat Bjerrum ausgeführt — die folgende Tabelle für J_A :

Gas	Maxima der Doppelbande in 10^{-4} cm	J_A in 10^{10} g cm ²
HCl	2,45, 2,60	2,9
HBr	2,86, 3,01	2,8
CO	4,65, 4,76	16,7

Man kann nun aber, wenn man die Quantentheorie benutzte, noch weiter gehen und noch mehrere Resultate erhalten.

Nach der Quantentheorie dürfen wir natürlich nicht mehr annehmen, daß alle Rotationsfrequenzen gemäß dem Maxwell'schen Verteilungs-

¹⁾ F. Paschen, *Wied. Ann.* 38, pag. 598, 1904.

²⁾ E. v. Baker, *Verhdlg. d. d. phys. Ges.* 18, pag. 195, 1915.

geries vorhanden sind, sondern nur die durch Gl. (114) bestimmten aus-
gesprochenen Werte:

$$(114) \quad \nu_0 = \pi \cdot \frac{h}{4\pi^2 J_A}.$$

Jede dieser Rotationsfrequenzen kombiniert sich nach (114) mit der
inneren Schwingung ν_1 zu einem Dublett, dem sog. „Rotations-
schwingungsfrequenzen“:

$$\nu_2^+ = \nu_1 + \nu_0 = \nu_1 + \pi \cdot \frac{h}{4\pi^2 J_A},$$

$$\nu_2^- = \nu_1 - \nu_0 = \nu_1 - \pi \cdot \frac{h}{4\pi^2 J_A}.$$

Wir erhalten also bei genauerer Untersuchung nicht das Bildschema
der Fig. 88, sondern das der Fig. 89. D. h., die in Fig. 88 gestrichelten

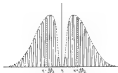


Fig. 89.

Absorptionsbanden bestehen aus einer großen Anzahl feiner Linien,
also symmetrisch zur Mitte: in Fig. 89 ist auf beiden Seiten die 1te Linie
hervorgehoben.

Tatsächlich wird diese Zerlegung der Absorptionsbanden in feine
Linien beobachtet. Zuerst hat dies auf einem indirekten Wege — lange vor
der Quantentheorie der Absorptionsspektren — Schaefer²⁾ im Jahre
1908 festgestellt. Dann haben in den letzten 10 Jahren amerikanische
Forscher, vor allem E. J. Innes³⁾, Colby, Meyer und Bruck⁴⁾ mit stark
aufgebauten Apparaten den direkten Nachweis dieser Feinstruktur er-
bringen können. Von dem Ergebnisse von Innes sei hier dasjenige an der
Bande bei $1,76 \cdot 10^{-4}$ cm von HCl wiedergegeben.

²⁾ Auch hier fällt, wie vorher, die unersättigte Linie ν_1 .

³⁾ Cf. Schaefer, *Breviary Radiationspectra* 1929; *Ann. d. Phys.* 34, pag. 55,
1928.

⁴⁾ E. J. Innes, *Astrophysical Journal* 66, pag. 222, 1918.

⁵⁾ Colby, Meyer und Bruck, *Sci.* 55, pag. 7, 1925.

n	ν_n [cm ⁻¹]	ν_n^0 [cm ⁻¹]	$\nu_n = \frac{\nu_n^0 + \nu_n^{\infty}}{2}$	$10^{10} \cdot J_n = \frac{h \cdot \nu_n^0}{(n^2 - 1) \nu_n^0 - \nu_n^{\infty}}$
6	5750-40	5680-01	5665-21	0,50
7	5770-16	5690-34	5680-24	0,52
8	5750-33	5624-58	5662-77	0,53
9	5750-39	5620-54	5635-41	0,54
4	5734-11	5676-74	5655-33	0,53
3	5712-04	5630-54	5621-29	0,51
5	5705-50	5603-20	5604-35	0,47
1	5650-49	5599-97	5625-23	0,49

(Mittel²⁾: 5661,06; Mittel³⁾: 5,75 · 10⁻¹⁰ g cm²

Als Gesamtangebot seiner Messungen gibt Lenz folgende Zahlen an:

Gas	$J \cdot 10^{10}$ g cm ²
HF	1,37
H ₂ O	2,04
HBr	1,87

womit unsere Zahlen in der vorigen Spalte befragt sind. Darüber hinaus sieht man, wie sich der Ansatz (104) der Quantentheorie auch hier bewährt hat.

In der folgenden Fig. 58a geben wir — zum Vergleich mit dem schematischen Bild 58 — eine der Originalkurven von Lenz wieder, die sich auf die Absorptionsbanden bei 3,4 · 10⁻⁴ cm von HCl bezieht.⁴⁾

Die Bestimmung des Trägheitsmomentes auf die gedichterte Weise mit Hilfe des sogenannten „Rotationschwingungspektrums“⁵⁾ ist leichter indirekt, als die Rotationsquanten (105) nicht selbst beobachtet werden, sondern in Kombination mit der inneren Schwingung ν_i . Das hat den Vorteil, daß die Linien des Rotationschwingungspektrums in ein experimentell begrenztes aufgetragenes infrarotes Spektrum hineinschließen. An sich müssen die molekularen Trägheitsmomente natürlich

²⁾ In den Tabellen für ν_n und J_n zeigt sich ein deutlicher Gang, der außerhalb der Messungsfelder liegt. Auf diese kleine Regularität der inneren Messungen gehen wir hier nicht ein, sondern führen einfach das Mittel, da wir auf eine Bestimmung der Größe dieses Ganges hier nicht eingehen können.

Übrigens sei zu dem letzten letzten Momente folgendes bemerkt: Die hier genannten Quantenzustände entsprechen nicht mehr dem heutigen Standpunkte dieser Theorie. Wir haben es dennoch beibehalten, weil es das Fremdsprachliche erleichtert. Wie kommt es hier ja nicht zu einer systematischen Darstellung der Quantentheorie an, — dies will dem Schlußfande vorbehalten bleiben — sondern nur darauf zu zeigen, wie der Grundgedanke der Quantentheorie aussieht ist, Schwierigkeiten zu beseitigen und neue Regularitäten zu finden.

³⁾ Das Kurve erscheint gegenüber unserer schematischen Darstellung Fig. 58 unregelmäßig verteilt, es ist aber zu beachten, daß bei uns als Abszissen die Schwingungsquanten ν , bei Lenz dagegen Wellenlängen λ aufgetragen sind.

auch direkt aus den Rotationsfrequenzen ν_r gemäß [104] bestimmbar sein; jeder Rotationsfrequenz ν_r entspricht eine Rotationswellenlänge λ_r :

$$(134a) \quad \lambda_r = \frac{c}{\nu_r} = \frac{4\pi^2 J_A h}{\pi h}.$$

Man kann nach dieser Formel leicht übersehen, daß die ultraroten Rotationswellenlängen in ultrarotem Spektralgebietem (jenseits 20μ) liegen, die nicht so gut zugänglich sind, wie das Spektralgebiet unterhalb 20μ .

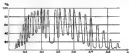


Fig. 10a.

dem die Schwingungsfrequenzen (und folglich das Rotationschwingungssystem) angehören. Nur für kleine Trägheitsmomente J_A und für nicht zu kleine Quantenzahlen v konnte man hoffen, dies direkt nachzuweisen. Dies ist in der Tat M. Gersony*) in wertvollen Arbeiten gelungen bei den Halogenwasserstoffen; er beobachtete Absorptionsbanden, die bei HCl den Werten $v = 4$ bis $v = 11$, bei HBr den Werten $v = 2$ bis $v = 14$, bei HI den Werten $v = 2$ bis $v = 9$, bei HJ den Werten $v = 2$ bis $v = 8$ entsprechen. Seine Ergebnisse für die Trägheitsmomente der genannten Stoffe sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Stoff	J_A
HF	$1,545 \cdot 10^{-40}$
HCl	$2,608 \cdot 10^{-40}$
HBr	$3,212 \cdot 10^{-40}$
HI	$4,108 \cdot 10^{-40}$

Man erkennt, daß diese Zahlen mit denen von Imes gut übereinstimmen.

Nach noch anderen Methoden^{†)}, deren Erörterung aus hier zu weit führen würde, hat man molekulare Trägheitsmomente bestimmt, die sämtlich in die Größenordnung fallen, die wir hier angegeben haben. Diese,

* M. Gersony, *Studia. I. Phys.* 31, pag. 335, 1932; ebenda 31, pag. 331, 1937.

† Für die Methoden vergleiche man z. B. eine zusammenfassende Darstellung von A. Ruckens: Bericht über die Anwendung der Quantentheorie auf die Rotationsbewegung der Gasmoleküle, *Abhandl. der Bayrischen Akad. der Wissenschaften* 18, pag. 261, 1941. Die dort angegebenen numerischen Werte sind z. T. inzwischen überholt.

auf die es uns hier allein ankommt, kann jedenfalls als völlig abgeschlossen betrachtet werden.

128. Die chemische Konstante und die Entropiekonstante.

Wir wollen schließlich die Quantentheorie auf zwei früher ungelöst gebliebene Fragen anwenden, zu deren Lösung die thermodynamische Methode nicht ausreicht, und zwar auf die Bestimmung der „chemischen Konstanten“ und auf die sogenannte „Entartung“ der elementaren Gase.

Die chemische Konstante i hatten wir in Gl. (84) des VII. Kapitels auf pag. 544 definiert durch die Gleichung:

$$(115) \quad \ln p = \frac{E_v}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{C_{\text{vib}} dT}{T^2} + \frac{1}{R} \int \frac{C_p dT}{T} - \ln T + i.$$

p ist dabei der Dampf- bzw. Sättigungsdruck, E_v die Wärmewirkung pro Mol (gleich der negativen Verdampfung- bzw. Sättigungswärme), die am absoluten Nullpunkt bei der Verdampfung von 1 Mol Substanz auftritt; C_p und C_{vib} sind bzw. die Molwärmen des Dampfes bei konstantem Druck und des Kondensats (flüssig oder fest). Die Gl. (115) ist einfach entstanden durch Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung; dies ist eine Differentialgleichung für den Dampfdruck p , und es bleibt also eine Integrationskonstante i , eben die chemische Konstante, verbleiben. Das legt es Wren der thermodynamischen Methode, weshalb man auch ganz folgerichtig i die „thermodynamisch verbleibende“ Konstante genannt hat. Die nachfolgende Methode dagegen kann die Dampfdruckformel selbst liefern, nicht nur eine Differentialgleichung, und es ist daher möglich, die chemische Konstante auf ähnlichem Wege zu bestimmen.

Um die kinetisch gewonnene Dampfdruckformel mit der thermodynamischen zu vergleichen, muß man die Ausdrücke

$$\int_0^T C_p dT \quad \text{und} \quad \int_0^T C_{\text{vib}} dT$$

bzw. die Ausdrücke

$$\int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad \text{und} \quad \int_0^T \frac{C_{\text{vib}} dT}{T}$$

für alle Temperaturen kennen, d. h. man muß C_p und C_{vib} für alle Temperaturen kennen. C_p ist für einatomige Gase, soweit wir wissen, in dem ganzen bekannten Temperaturgebiet konstant = $\frac{5}{2} R = 5 \frac{\text{mol}^2}{\text{grad}}$; für zweiatomige Gase ist C_p nur für H_2 als bekannt anzusehen, da ja für H_2 nach

¹⁾ Wenn natürlich von Quantisierung abgesehen wird.

Nr. 121 der Abfall der spezifischen Wärme nach den Maxwell'schen Messungen bekannt ist. Der Einfachheit halber beschreiben wir uns daher auf das einfachste Fall, nämlich auf einatomige Gase. Insofern wir andererseits annehmen dürfen, daß alle Gase sich bei hinreichend tiefen Temperaturen hinsichtlich der spezifischen Wärme wie die einatomigen verhalten, gelten daher die so entwickelten Gleichungen für alle Gase bei hinreichend tiefen Temperaturen. Nehmen wir ferner das Kondensat als fest an, d. h. betrachten wir den Vorgang der Sublimation, so kann man für C_{ges} die in den Nos. 114 und 115 gewonnenen Formeln von Einstein bzw. Debye anwenden. An dieser Stelle — und zwar nur an dieser Stelle — greift somit die Quantentheorie in die Berechnung der chemischen Konstanten ein. Diese Theorie wird daher hier nur auf das feste Körper angewendet, nicht auf das Gas selbst, was früher mehrfach ein erheblicher Vorteil war, als die Anwendung der Quantentheorie auf feste Körper selbst Zeit weit besser begründet werden konnte, als die auf Gase. Da im folgenden geschilderte Methode ruht auf G. Stern's) herv. aus dem selben doppelten Grunde wie sie seiner Zeit von großer Bedeutung.

Wir wollen uns also zunächst auf kinetischen Wege eine Dampfdruckformel verschaffen, und zwar wollen wir uns, wegen der oben angegebenen Gründe, auf einatomige Stoffe beschränken. Es wird uns genügen, die Form der Dampfdruckgleichung nur für hohe Temperaturen zu kennen. Dies bietet nämlich den Vorteil, daß dort, wie wir schon wissen, die Folgen der Äquipartitionsbeweise mit der Erfahrung im Einklang sind, so daß wir die Quantentheorie zur Ableitung des kinetischen Modells der Dampfdruckformel gar nicht brauchen. Dies wird sich im folgenden darin äußern, daß wir eine kanonische Quanttheil (statt einer quantenstat. verallgemeinerten Gesamttheil gemäß Gl. (78)) benutzen.

Zur Ableitung der Dampfdruckgleichung betrachten wir ein Mol eines einatomigen Stoffes, d. h. von N Molekülen. Die Bedingungen seien so gewählt, daß ein Teil (\mathcal{R}_s) im festen, ein Teil (\mathcal{R}_g) im dampfförmigen Zustande sich befindet; letzteren betrachten wir als ideal. Das ganze System besitze das Volumen V , von dem auf den dampfförmigen Teil das Volumen V_g , auf den festen dagegen V_s zufalle. (Fig. 57.)

In dem festen Zustande seien die Moleküle (unabhängig voneinander) an feste Packungen gebunden. Wir legen also hier der Einfachheit halber das stark vereinfachte Modell des Festkörpers zugrunde, das wir schon in den Nummern 80 und 115 benutzt haben. Dieses Modell führt auf die Einstein'sche Formel für die spezifische Wärme. Es ist allerdings richtig, daß dieses Modell zu einfach ist, wie wir mehrfach gesehen haben; doch läßt sich die folgende Rechnung mit demselben Schema auch auf Grund der Annahmen durchführen, die der Debye'schen Theorie zugrunde liegen.

) G. Stern, *Zeitschr. f. Elektrochemie*, pag. 88, 1919. Dort auch ältere Literatur.

Der Einfachheit halber verzichten wir hier darauf, diese kompliziertere Theorie auseinanderzusetzen. Das geschlossene, im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche System von N Molekülen betrachten wir als eine kinetische Gesamtheit einzelner Moleküle und wollen die mathematische Wahrscheinlichkeit dafür bestimmen, daß ein Molekül, d. h. ein System der Grösse ϵ , sich entweder im Dampfzustand V_1 oder im Volumen V_2 des festen Teiles befindet.

Zu diesem Zwecke benutzen wir das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz in der Einsteinschen Form, die wir im III. (106) des letzten Kapitels hergeleitet haben.

Denken wir uns zunächst einen Gleichgewichtszustand, in dem die Moleküle alle zufällig sind, so ist offenbar jeder Volumenelement des Gesamtraumes V gleichberechtigt mit jedem andern; also ist die mathematische A priori-Wahrscheinlichkeit dW_0 , daß ein bestimmtes Molekül in dem Volumenelement $d\tau$ liegt, gleich:

$$dW_0 = \text{Const. } d\tau.$$

Seien die Moleküle nun in Wirklichkeit infolge wirklicher Kräfte die potentielle Energie φ , so ist nach dem Maxwell-Boltzmannschen Satze jetzt die Wahrscheinlichkeit dW dafür, daß ein Molekül in $d\tau$ liegt, gegeben durch:

$$(156) \quad dW = \text{Const. } e^{-\frac{\varphi}{kT}} d\tau,$$

wobei die Konstante auf die übliche Weise zu bestimmen ist.

Nehmen wir also an, daß, von ein beliebiges Molekül aus, einen Gleichgewichtszustand im festen Zustande in den Dampfzustand zu bringen, die konstante molare Arbeit $\Delta\varphi$ erforderlich sei, d. h. daß je ein Molekül im Dampfzustande die potentielle Energie $\Delta\varphi$ besitzt, so ist die Wahrscheinlichkeit dW_2 dafür, daß ein bestimmtes Molekül sich in dem Volumenelement $d\tau_2$ des Gasvolumens V_2 befindet, nach (156) gleich:

$$(157) \quad dW_2 = C_2 e^{-\frac{\Delta\varphi}{kT}} \cdot d\tau_2,$$

und durch Integration über $d\tau_2$, d. h. über das ganze Volumen V_2 folgt daraus die Wahrscheinlichkeit W_2 dafür, daß ein bestimmtes Molekül sich irgendwo im Dampfzustand V_2 befindet:

$$(158) \quad W_2 = C_2 e^{-\frac{\Delta\varphi}{kT}} \int d\tau_2 = C_2 V_2 e^{-\frac{\Delta\varphi}{kT}} = C_1 V_2 e^{-\frac{\Delta\varphi}{kT}}.$$

Jetzt wollen wir ebenso die Wahrscheinlichkeit W_1 dafür bestimmen, daß ein bestimmtes Molekül sich im festen Zustande, d. h. irgendwo im Volumen V_1 befindet. Zu diesem Zwecke denken wir uns V_1 in Zellen zerlegt, daß in jeder Zelle ein Molekül liegt (Fig. 57). Es handelt sich nun zunächst darum, die potentielle Energie φ eines Moleküls für jeden Punkt in einer Zelle festzustellen, damit wir die Wahrscheinlichkeit $W(\varphi)$ dafür bilden können, daß das Molekül innerhalb einer Zelle sich

besteht. Jedes Molekül ist an eine feste Ruhelage gebunden; wird es aus derselben durch eine äußere Kraft um den Betrag r entfernt, so wirkt eine zurückführende Kraft auf dasselbe ein, die in erster Näherung proportional r ist und unter deren Einfluß das Molekül Schwingungen von der Schwingungszahl ν pro Sekunde um die Ruhelage ausführen kann. Die potentielle Energie bei daher im Abstände r von der Ruhelage bekanntlich, wenn μ die Masse des Moleküls ist, den Betrag:

$$(186) \quad \mathcal{E} = \frac{\mu}{2} (2\pi\nu)^2 r^2.$$

Damit wird die Wahrscheinlichkeit dW_T , daß ein bestimmtes Molekül im Innern der Zelle im Volumenelement dV_T liegt, gleich:

$$dW_T = C_1 e^{-\frac{\mu(2\pi\nu)^2 r^2}{2kT}} dV_T,$$

oder, wenn wir Polarkoordinaten (r, θ, φ) von der Ruhelage als Zentrum einführen:

$$(187) \quad dW_T = C_2 e^{-\frac{\mu(2\pi\nu)^2 r^2}{2kT}} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Würden wir die Werte der Konstanten C_1 und C_2 in den Gleichungen (187) und (188) identisch nehmen, so würde dies besagen, daß die Äquivalenz-Wahrscheinlichkeiten für den Aufenthalt eines Moleküls im Gasraum und im Festraum identisch waren. Da man dies nicht mit Sicherheit voraussetzen darf, so wollen wir unter Einführung zweier Grenzwerte g_1 und g_2 setzen:

$$(188) \quad C_1 = \text{Const. } g_1; \quad C_2 = \text{Const. } g_2,$$

wobei jetzt Const. in beiden Fällen identisch ist. Diese Erweiterung hat zuerst W. Schottky⁷⁾ an der Sternschen Darstellung gemacht; wir werden später sehen, aus welchen Gründen.

Durch Integration der Gl. (187) über θ von θ bis π , über φ von φ bis 2π gewinnt man daraus die Wahrscheinlichkeit dW_T , daß ein bestimmtes Molekül innerhalb der Kugelschale mit den Radien r bzw. $r + dr$ um die Ruhelage sich befindet. (Vgl. Fig. 82, wo in einer Zelle die beiden Kugelflächen angedeutet sind.) Also:

$$dW_T = \text{Const. } g_2 4\pi r^2 e^{-\frac{\mu(2\pi\nu)^2 r^2}{2kT}} r^2 dr.$$



$V_0 + V_1 + V_2$
Fig. 82.

⁷⁾ W. Schottky, Phys. Zeits. 33, pag. 131, 1931; wir werden später (S. 186) sehen, daß das Sternsche Formelwerk in der Planckschen Form $g_1 = 1$ lautet.

Durch Integration über r von 0 bis zu einem beliebigen Werte r_1 ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $W(r_1)$ dafür, daß ein Molekül innerhalb der um die Ruhelage mit dem Radius r_1 geschlossenen Kugel liegt:

$$(182) \quad W(r_1) = 4\pi \text{Const.} \int_0^{r_1} r e^{-\frac{4\pi N r^3}{3V}} r^2 dr.$$

Nun wollen wir aber nicht $W(r_1)$ sondern $W(Z)$ kennen lernen, d. h. die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Molekül sich irgendwo in der seine Ruhelage umgebenden Zelle Z befindet. Da nun der Quotient $\frac{4\pi N r^3}{3V}$ selbst für sehr kleine Werte von r sehr groß ist, so ist der Wert der Exponentialfunktion für alle einigermaßen erheblichen Werte von r äußerst klein, so daß die obere Integrationsgrenze unbedenklich bis ∞ ausgedehnt werden kann. Es erhalten wir für $W(Z)$ den Wert:

$$(183) \quad W(Z) = 4\pi \text{Const.} \int_0^\infty r e^{-\frac{4\pi N r^3}{3V}} r^2 dr,$$

und, wenn im ganzen R Moleküle im freien Zustand sich befinden, d. h. wenn R Zellen vorhanden sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül sich im Volumen V , des freien Zustandsgebietes befindet, gleich:

$$(184) \quad W_f = R W(Z) = 4\pi R \text{Const.} \int_0^\infty r e^{-\frac{4\pi N r^3}{3V}} r^2 dr.$$

Die Ausführung der Integration bietet keine Schwierigkeiten. Durch partielle Integration nach dem Muster der schon oft vorgewandten Gabelt man leicht:

$$(185) \quad W_f = \text{Const.} \int_0^\infty R \left(\frac{4\pi r^3}{3V} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r^2} dr.$$

Erweitern wir nun die Gleichungen (182) und (183) mit N , der Gesamtzahl der Moleküle im Mol, so erhalten wir unter Rücksicht auf (181) die Anzahlen N_1 und N_f der Moleküle im gasförmigen und freien Zustande:

$$(186) \quad N_1 = \text{Const.} \int_0^{r_1} N r^3 e^{-\frac{4\pi N r^3}{3V}} dr,$$

$$(187) \quad N_f = \text{Const.} \int_0^\infty N r^3 \left(\frac{4\pi r^3}{3V} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r^2} dr.$$

Division beider Gleichungen liefert:

$$\frac{N_1}{N_f} = \frac{r_1}{r_f} r^{\frac{1}{3}} \frac{d}{dr} \left(\frac{4\pi r^3}{3V} \right)^{\frac{1}{3}} e^{-\frac{4\pi N r^3}{3V}},$$

oder auch:

$$(188) \quad \frac{N_1}{r^{\frac{1}{3}} N_f} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^{\frac{4}{3}} 4\pi r^3}{3V} \right) e^{-\frac{4\pi N r^3}{3V}}.$$

Nun aber ist der Quotient:

$$(138) \quad \frac{n_1}{N} = n_1$$

gleich der Anzahl Mole im gegebenen Zustande; also ist nach der Zustandsgleichung (klass. Gas) der Druck p zu berechnen nach der Gleichung

$$(140) \quad p = \frac{pT}{T_0} n_1.$$

Nach (138) und (140) erhalten wir also für den Sättigungsdruck p :

$$p = kT \frac{dn}{dT} \left(\frac{e^{\frac{1}{2} \pi^2 kT}}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{U_0}{kT}},$$

oder:

$$(141) \quad p = \frac{R_0}{V_0} \frac{\partial n_1 e^{\frac{1}{2} \pi^2 \frac{e^2}{kT}}}{\partial T^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{U_0}{kT}}.$$

Führen wir statt des Molekulargewichts μ das sogenannte chemische Molekulargewicht $m = N \mu$ ein, so folgt weiter:

$$p = \frac{R_0}{V_0} \frac{\partial m e^{\frac{1}{2} \pi^2 \frac{e^2}{kT}}}{\partial T^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{U_0}{kT}},$$

oder, wenn wir jetzt zu den Logarithmen übergehen:

$$(142) \quad \ln p = -\frac{R_0}{kT} - \frac{1}{2} \ln T + \ln \left[\frac{\partial m e^{\frac{1}{2} \pi^2 \frac{e^2}{kT}}}{\partial T^{\frac{3}{2}}} \right] + \ln \left(\frac{R_0}{V_0} \right).$$

Dies ist von (bis auf das Glied $\ln \left(\frac{R_0}{V_0} \right)$) eine völlig bekannte Dampfdruckgleichung einatomiger Stoffe, die für hohe Temperaturen gilt und die sich (138) anschauen lassen muß, wenn letztere für hohe T spezialisiert wird. Der Vergleich liefert nun dann 1. folgendes.

Rechnen wir nun die einzelnen Glieder von (138) aus. Für einatomige Gase ist $U_0 = \frac{1}{2} R$; also wird das zweite Integral auf der rechten Seite von (138):

$$(143) \quad \frac{1}{2} \int_0^T \frac{C_v dT}{T^2} = \frac{C_v}{2} \ln T = \frac{R}{2} \ln T.$$

Ferner haben wir, da wir das einfache Modell des Festkörpers zugrunde gelegt haben, für das Integral

$$\int_0^T C_{\text{kin}} dT$$

den gleichen Modell entsprechenden Einteilchen Ausdruck (41) zu verwenden:

$$\int_0^T C_{\text{kin}} dT = \frac{3RkT}{k^2 - 1}$$

näherhin wird das erste Integral in (138):

$$\frac{1}{N} \int_0^T \int_0^T \frac{Q_{\text{max}} dT'}{T^2} dT = \frac{2 N k}{N} \int_0^T \frac{\frac{h\nu}{2T'} dT'}{\frac{h\nu}{2T'} - 1},$$

oder, wenn man $\frac{h\nu}{2T'} = t$ als neue Variable einführt:

$$(144) \quad \frac{1}{N} \int_0^T \int_0^T \frac{Q_{\text{max}} dT'}{T^2} dT = -2 \int_0^1 \frac{dt}{t^2 - 1} = -2 \ln(1 - e^{-t}),$$

Nun brauchen wir (144) aber nur für hohe Temperaturen, d. h. für kleine Werte von t zu berechnen. Für diese ist $(1 - e^{-t})$ einfach gleich t , und (144) geht über in:

$$(144a) \quad \frac{1}{N} \int_0^T \int_0^T \frac{Q_{\text{max}} dT'}{T^2} dT = -2 \ln t = -2 \ln \left(\frac{h\nu}{2T} \right). \quad (\text{für große } T)$$

Dementsprechend wird die Dampfdruckformel (138) für hohe Temperaturen gemäß (144) und (144a):

$$\ln p = \frac{k}{2T} + 2 \ln \left(\frac{2T}{h\nu} \right) + \frac{3}{2} \ln T + c,$$

oder:

$$(145) \quad \ln p = \frac{k}{2T} + \ln \left(\frac{2T^2}{h\nu} \right) - \frac{1}{2} \ln T + c.$$

Diese Gleichung muß mit der gleichfalls nur für hohe Temperaturen geltenden (142) identisch sein; der Vergleich liefert die beiden Beziehungen:

$$(146) \quad \begin{cases} L_0 = -N k, \\ 1 + \ln \left(\frac{2T^2}{h\nu} \right) = \ln \left[\frac{2(Nk) \frac{1}{2} T^2}{N p N} \right] + \ln \left[\frac{p}{N} \right]. \end{cases}$$

¹⁾ Berücksichtigt man T^2 als in dem quadratischen Gliede eingeschlossen, so erhält man statt (146a) genau:

$$(146a) \quad \frac{1}{N} \int_0^T \int_0^T \frac{Q_{\text{max}} dT'}{T^2} dT = -2 \ln t + \frac{3}{2} t = -2 \ln \left(\frac{h\nu}{2T} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{h\nu}{2T} \right).$$

In der Dampfdruckformel (145) steht dann statt L_0 die Differenz $(L_0' - \frac{1}{2} N^2 k \nu)$. Das Auftreten der Größe $(-\frac{1}{2} N^2 k \nu)$ hat denselben Ursprung wie das Auftreten von $(-\frac{1}{2} k \nu)$ in Gl. (58a) und pag. 584; man vergleiche auch die dortige Anmerkung 1) bezüglich der Bezeichnung dieses „Schwundenthalpie“ in der modernen Quantentheorie.

Die erste spricht aus, daß die Größe M_{Σ} , das ist also nach Definition von Σ die Arbeit, die zur Verdampfung eines Mols des Substanz notwendig ist, gleich der negativen gesammelten Wärmerzeugung sei, die dabei auftritt, — wir im Grunde fast selbstverständliches Bspelsin. Die zweite Gleichung (146) liefert eine Formel für die chemische Konstante:

$$(147) \quad i = \ln \left[\frac{C \pi a g^3 h^3}{p^3} \right] + \frac{3}{2} \ln m + \ln \left[\frac{R}{v_p} \right] = \ln \left[\frac{C \pi a g^3 h^3}{p^3} \right] + \ln \left[\frac{R}{v_p} \right].$$

Setzt man die Werte für h , h und N ein, die wir angegeben haben, so erhält man, wenn alle Größen im cgs-System gemessen werden:

$$(148) \quad i = 16.37 + 1.5 \ln m + \ln \left[\frac{R}{v_p} \right]$$

Führt man statt der natürlichen Logarithmen die Briggschen ein und mißt man den Druck in Atmosphären, so erhält man statt dessen den Kernzahlen Wert ζ der chemischen Konstante:

$$(149) \quad \begin{cases} \zeta = -1.505 + 1.5 \log \text{volg. } m + \log \text{volg. } \left[\frac{R}{v_p} \right] \\ \quad = \zeta_0 + 1.5 \log \text{volg. } m + \log \text{volg. } \left[\frac{R}{v_p} \right], \end{cases}$$

wo ζ_0 eine universelle Größe ist.

In analoger Weise hat Stern¹⁾ auch die chemische Konstante von zweiatomigen Gasen berechnet; für mehratomige Gase haben Ehrenfest und Trkal²⁾ die chemische Konstante angegeben; wir geben hier nur ihre Resultate an. Für zweiatomige Gase ergibt sich:

$$(150) \quad i = \ln \left[\frac{C \pi a g^3 h^3}{p^3} \right] + \ln \left[\frac{8 \pi^2 k}{p^2} J_2 \right] + \ln \left[\frac{R}{v_p} \right] + \ln \left(\frac{1}{\sigma} \right),$$

wobei J_2 das in den vorigen Kapiteln besprochene Trägheitsmoment eines zweiatomigen Gases um eine Achse senkrecht zur Molekularachse bedeutet; auf den Sinn des Gliedes $\ln \left(\frac{1}{\sigma} \right)$ bzw. der Größe σ werden wir später zurück zu kommen.

Für mehratomige Körper gilt eine ähnliche Formel mit etwas andern Zahlenkoeffizienten und einem mittleren Trägheitsmoment $\bar{J} = \frac{1}{3} J_1 J_2 J_3$, wo die J_1, J_2, J_3 die Hauptträgheitsmomente um den Schwerpunkt sind; die Formel für die chemische Konstante lautet hier:

$$(151) \quad i = \ln \left[\frac{C \pi a g^3 h^3}{p^3} \right] + 1.5 \ln \left[\frac{8 \pi^2 k \bar{J}}{p^2} \right] + \ln \left[\frac{R}{v_p} \right] + \ln \left(\frac{1}{\sigma} \right).$$

Das Auftreten des Gliedes $\ln \left[\frac{8 \pi^2 k \bar{J}}{p^2} \right]$ in (150) bzw. $1.5 \ln \left[\frac{8 \pi^2 k \bar{J}}{p^2} \right]$ in (151) entspricht der Tatsache, daß bei zwei- und mehratomigen Gasen

¹⁾ G. Stern, Ann. d. Phys. 44, pag. 453, 1914.

²⁾ F. Ehrenfest und T. Trkal, Ann. d. Phys. 46, pag. 408, 1915.

nach eine Rotationsenergie zur Translationsenergie hinzutrifft. Hier besonders Bemerkung bedarf aber noch das Glied $\ln \left(\frac{1}{\sigma} \right)$, dessen Notwendigkeit von Ehrenfest und Trkal¹⁾ erkannt wurde. Bei zweiatomigen Gasen mit gleichen Atomen (H_2 , O_2 , N_2) gibt es offenbar erst um 180° verschiedene räumliche Lagen des Moleküls, die nicht voneinander unterschieden werden können; das gleiche gilt von den dreiatomigen Molekülen, die zwei gleiche Atome enthalten (H_2O , CO_2 usw.). Für diese hat man σ , die sogenannte „Symmetrieanzahl“, gleich 2 zu setzen; die genauere Bestimmung durch Ehrenfest und Trkal zeigt, daß in der chemischen Konstante die Symmetrie solcher Moleküle durch die Hinzufügung des Gliedes $\ln \left(\frac{1}{\sigma} \right) = \ln \left(\frac{1}{2} \right)$ zu berücksichtigen ist. Ganz analog ist es mit den Symmetrieanzahlen komplizierterer Moleküle; u. B. hat CH_4 , wo die 4 H-Atome an den Ecken eines Tetraeders sitzen, offenbar eine viel höhere Symmetrie: Hier gibt es 12 voneinander unterscheidbare räumliche Lagen des Moleküls, d. h. die Symmetrieanzahl σ ist hier gleich 12 zu setzen. Bei der weiter unten folgenden Diskussion des Nulldruckwerts werden wir in der Tat sehen, daß die Hinzufügung von $\ln \left(\frac{1}{\sigma} \right)$ notwendig erscheint.

Gibt man wieder zu dem Briggischen Logarithmus und zur Atomspäre als Druckeinheit über, so gehen die Formeln (109) und (111) über in die folgenden:

$$(109a) \quad \begin{cases} \bar{v} = 58,513 + 1,5 \log \text{ volg. } m + \log \text{ volg. } f \\ \quad + \log \text{ volg. } \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial v} \right) = \log \text{ volg. } x, \end{cases}$$

und

$$(111a) \quad \begin{cases} \bar{v} = 58,534 + 1,5 (\log \text{ volg. } m + \log \text{ volg. } f) \\ \quad + \log \text{ volg. } \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial v} \right) = \log \text{ volg. } x. \end{cases}$$

Wie sieht es nun mit den experimentellen Ergebnissen?

Von einatomigen Gasen gehen wir im folgenden eine Tabelle der Größen \bar{v} wieder, die in der zweiten Spalte die experimentell gefundenen, in der dritten die nach Formel (109) berechneten theoretischen Werte, in der vierten die Abweichungen der beiden Angaben voneinander und in der fünften Spalte das Verhältnis $\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial v} \right)$ enthält. Man sieht aus dieser Tabelle, daß für Argon, Quecksilber, Neon die experimentell gefundenen Werte mit der theoretischen Formel (109) übereinstimmen, wenn $\frac{\partial \bar{v}}{\partial v} = 1$ gesetzt wird. Dagegen sind die für Natrium und Kalium angegebenen Werte nur dann mit der theoretischen Formel zu vereinbaren, wenn $\frac{\partial \bar{v}}{\partial v} = 2$ genommen wird. Es ist aber keineswegs möglich, daß hier experimentell das letzte Wort noch nicht gesprochen ist; bei einer Neuprüfung des

¹⁾ Vgl. Ann. 8 pag. 811.

Metall	ϵ' experimentell	ϵ' theo. nach (34a)	$d =$ $\epsilon_{\text{exp.}} - \epsilon_{\text{theo.}}$	$\frac{d}{\epsilon}$ $\frac{d}{\epsilon'}$
Ag	$+ 0,78 \pm 0,08$	$+ 0,83$	$- 0,05$	1
Hg	$+ 0,76 \pm 0,08$	$+ 0,87$	$- 0,10$	1
Bi ⁽¹⁾	$+ 0,368$	$+ 0,37$	$+ 0,002$	1
Ni ⁽²⁾	$+ 0,35$	$+ 0,44$	$- 0,09$	3
Bi ⁽³⁾	$+ 0,15$	$+ 0,30$	$- 0,15$	2
Pb	$0,28 \pm 0,05$	$+ 0,34$	$- 0,06$	2
$\overline{W}_1^{\text{Pb}}$	$- 0,11 \pm 0,08$	$- 0,137$	$+ 0,027$	1

Kalkulations durch Zaidler ergibt sich statt der Differenz $+ 0,35$ der obigen Tabelle eine solche von $0,58$, die also ebenfalls den Wert $\frac{d}{\epsilon} = 2$ zu bestätigen scheint. Der Wert von Pb ist Messungen von Hartshof⁽⁴⁾ entnommen. Bei zahlreichen anderen Substanzen⁽⁵⁾ sind die Fehlergrößen zur Zeit noch zu groß, als daß eine sichere Entscheidung möglich wäre, ob experimenteller und theoretischer Wert zusammenstimmen.

Noch größer ist die Unsicherheit bei den zwei- und mehratomigen Substanzen. Wie beschrieben war daher darauf, die Verhältnisse beim Jod-Dampf zu besprechen. Gibson und Kettler⁽⁶⁾ haben die Jod-Dissociation

$$J_2 = J + J,$$

die von Starck und Bodenstein⁽⁷⁾ sehr genau untersucht ist, theoretisch berechnet. Von letzter der Massenwirkungsgesetz auf die Partialdrücke bezogen, nach Gleichung (26c), Kap. VI, pag. 581 in unserer Fassung:

$$\frac{p_J^2}{p_{J_2}} = K_p(T) = B e^{-\frac{A}{T}} \text{ ge},$$

oder logarithmiert:

$$\log K_p(T) = -\frac{A}{T} + \log B + C \log T.$$

⁽¹⁾ Nach fremdsprachlicher mündlicher Mitteilung von Hrn. Clavier, der selbst Bi ausbestimmt hat.

⁽²⁾ H. Lohsenburg und B. Michowski, *Zetsche. f. Phys.* 9, pag. 171, 1913.

⁽³⁾ Bi verhält sich bei hohen Temperaturen nach dem Befunde Ruckens (vgl. Nr. 116) wie ein einatomiges Gas, ist daher hier mit eingerechnet worden; bei tieferen Temperaturen kommt der Molekulzustand hinzu.

⁽⁴⁾ Hartshof, *Zetsche. f. phys. Chem.* 354, pag. 1, 1930.

⁽⁵⁾ Hartshof, *Zetsche. f. phys. Chem.* 136, pag. 1, 1929; dort sind Ag, Au, Cu, Pb, Ge und Bi genannt und die Fehlergrößen in einer sehr instructiven Zeichnung angegeben; der Verfasser kommt zu dem Ergebnis, daß die Annahme $\frac{d}{\epsilon} = 1$ in den „meisten Fällen“ mit der Beziehung „zusammen“ sei.

⁽⁶⁾ Gibson und Kettler, *Zetsche. f. Phys.* 68, pag. 485, 1933.

⁽⁷⁾ Starck und Bodenstein, *Zetsche. f. Elektrochem.* 16, pag. 161, 1912.

Nach Maxwells VI ist aber $R \ln R = J$ die thermodynamisch aufsteigende Konstante der Reaktion, für die nach dem Maxwellschen Theorem gemäß (84) des VII. Kapitels auf pag. 545 gilt:

$$R \ln R = J = R \sum v_i \zeta_i,$$

wo die v_i die sich umsetzenden Moleküllzahlen, die ζ_i die chemischen Konstanten der Reaktionsstoffkulturen sind. Bei uns ist also $v_2 = \frac{1}{2}$; $v_3 = -1$; also ist:

$$\ln R = \frac{1}{2} \zeta_2 - \zeta_3 = \frac{1}{2} \zeta_2 - \zeta_{\text{Jod}}.$$

Hier will man nun aus optischen Daten, daß für das Jodmolekül $g_{\text{Jod}} = 4$, dagegen für die Jodmolekül $g_{\text{Jod}} = 1$ ist, während die auf das Atom und Molekül bezogenen Gewicht des freien Jods $g_2 = 1$ angenommen werden¹⁾; ferner ist nach dem Obigen die Symmetriezahl $\sigma = 2$ für das Jodmolekül zu nehmen. Höchst man mit diesen Werten die chemischen Konstanten ζ_2 und ζ_3 aus, so gewinnt man die Größe $\ln R$; andererseits ist $R \ln R$ gleich der bei der Reaktion auftretenden Umwandlungswärme J pro Mol. Man hat also damit alles, um die Größe $K_p(T)$ als Funktion der Temperatur zu berechnen und mit dem Experiment zu vergleichen. Das Resultat ist eine völlige quantitative Übereinstimmung mit der Messung von Stark und Nedetzka, so daß man also behaupten muß, daß die Größe

$$\ln R = \sum v_i \zeta_i = \frac{1}{2} \zeta_2 - \zeta_3$$

mit der oben angegebenen Weise richtig berechnet ist. Das beweist zwar in Strenge noch nicht, daß die Werte der chemischen Konstanten für das Jodatom und das Jodmolekül einzeln richtig sind, aber es ist dies doch wohl sehr wahrscheinlich.

In den meisten übrigen Fällen mehratomiger Gase ist zur Zeit eine sichere Entscheidung nicht möglich; hier muß neues experimentelles Material abgeworfen werden.

Mit der chemischen Konstante ist man auch die eigentliche Entropiekonstante S^0 bestimmt; diese war für chemische Gase definiert (Definition (8) des VI. Kapitels auf pag. 537) durch die folgende Gleichung für die Entropie S eines Mols:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + S^0,$$

und nach Gleichung (87) des VII. Kapitels auf pag. 547 soll diese Konstante mit der chemischen Konstante ζ in der Beziehung stehen:

$$(146) \quad \zeta = \frac{S^0 - C_p - R}{R} = \frac{S^0 - C_p}{R}.$$

¹⁾ Dies geschieht mit Rücksicht auf das Maxwellsche Theorem, das Plancksche Formel und den Inhalt sowohl für Atom als Molekül voraussetzt $g_2 = \frac{1}{2}$, während die ursprünglichen Maxwellschen Formeln schon gezeigt werden, wenn man $\sum v_i \ln g_{2i} = 0$ ist, bei uns also $\frac{1}{2} \ln g_{22} - \ln g_{23} = 0$ wird. Man vgl. hierzu die Ausführungen in Nr. 334 auf pag. 533.

Es ist aber zu beachten, daß dieser Ausdruck nur abgeleitet war unter der damals stillschweigend gemachten Voraussetzung, daß die Gewichte g_1 und g_2 gleich 1 seien. Da wir in dieser Nummer eine allgemeinere Voraussetzung vorzuziehn gelegt haben, so dürfen wir Gleichung (125) nicht mehr als allgemein gültig betrachten. An ihre Stelle tritt, wie wir hier ohne Beweis, den wir in der nächsten Nummer nachholen, mittheilen, die folgende Gleichung:

$$(126) \quad \epsilon = \frac{h^2}{2\pi^2} \cdot C_2 \cdot \frac{R \log 2\pi}{g}.$$

Für ein einatomiges Gas ist $C_2 = \frac{1}{2} R$, und damit ergibt sich der folgende Ausdruck für h^2 :

$$(126) \quad h^2 = R \left[\ln \left\{ \frac{2\pi^2 g^{\frac{1}{2}} \epsilon^{\frac{3}{2}}}{g^{\frac{1}{2}} R} \right\} + \frac{R}{2} \right].$$

Betrachtet man, daß hier $\epsilon = 1$ ist, so kann man etwas bequemer schreiben:

$$(127) \quad h^2 = R \ln \left[\frac{2\pi^2 g^{\frac{1}{2}} (1)^{\frac{3}{2}}}{g^{\frac{1}{2}} R} \right].$$

Dieser Ausdruck — ohne das hier nach Schottky noch hinzugefügte Gerichte g , — ist zuerst von Tetens¹⁾ angegeben und später nach anderer Methode von Planck²⁾ bestätigt worden, während Bacher³⁾, der das Verdienst hat, zum erstenmal darauf hingewiesen zu haben, daß auch die h^2 aus der Quantentheorie zu berechnen sei, einen zunächst etwas verschiedenen Wert angibt.

124. Direkte Berechnung der Entropiekonstante eines einatomigen Gases.

Um nun zu einer Berechnung der Entropiekonstanten dieser einatomigen Gase zu gelangen, gehen wir von der Boltzmannschen Gleichung

$$S = k \ln W_{\text{max}}$$

aus, indem wir entweder den Ausdruck (9)

$$(128) \quad W_{\text{max}} = N! \cdot \frac{1}{N!} \left(\frac{e^{E_1}}{N_1} \right)$$

oder den Ausdruck (34)

$$(129) \quad W_{\text{max}} = \frac{N!}{N_1!} \left(\frac{E_1^2}{N_1} \right)$$

zugrunde legen. Der erste Ausdruck (128) entspricht der Formel von Boltzmann, der zweite (129) derjenigen von Hilbert-Bachung. Es wird sich im Folgenden deutlich zeigen, daß nur der letztere für Gase

¹⁾ H. Tetens, Ann. d. Phys. 86, pag. 484, 1913.

²⁾ M. Planck, Abhandl. d. physik. Ges. d. Wissensch. Berlin 1913, pag. 261ff.

³⁾ O. Bacher, Ann. d. Phys. 86, pag. 558, 1913; ebenda 88, pag. 37, 1913.

beschleunigt) ist; in unseren früheren Rechnungen konnte sich dies nicht bemerkbar machen, da uns dort die Konstanten nicht interessierten; hier aber kommt es gerade darauf an. Im Gleichgewichtszustande sind die Größen N_i gegeben durch die Gleichung (13):

$$(13) \quad N_i = \frac{e^{-\epsilon_i} N}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{T}}}$$

Wir wollen die folgende Rechnung vollständig an dem Helmholtz-Planckschen Ausdruck (10) führen, dabei aber die Glieder, die von dem unter-scheidenden Faktor N im Vergleich zu (11) herühren, in geschweiften Klammern setzen, so daß man durch Wegstreichen dieser geschweiften Klammern das Rechnungsergebnis erhält, so dem der Hilbert-Kirchhoffsche Ausdruck (16) steht. Für die Fakultäten $N_i!$ benutzen wir wie früher die asymptotische Stirlingsche Darstellung:

$$(14) \quad N_i! = \left(\frac{N_i}{e}\right)^{N_i}.$$

Dann ergibt sich nun für $\ln W_{\text{max}}$:

$$\ln W_{\text{max}} = (\ln N!) + \sum_i N_i (\ln g_i - \sum_j \ln N_j!).$$

oder, nach Einführung der Stirlingschen Formel (14):

$$(15) \quad \ln W_{\text{max}} = [N \ln N - N] + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i.$$

Darin ist für $\ln N_i$ der Wert nach (13) einzusetzen:

$$\ln N_i = \ln N + \ln g_i - \frac{\epsilon_i}{T} - \ln g.$$

wenn wir den Nenner in (13) der Exponenten durch g bezeichnen:

$$(16) \quad g = \sum_i A_i e^{-\frac{\epsilon_i}{T}}.$$

Dann wird aus (15):

$$\ln W_{\text{max}} = [N \ln N - N] + [N - N \ln N] + N \ln g + \sum_i \frac{N_i \epsilon_i}{T},$$

oder, da $\sum_i N_i \epsilon_i = U$, die Gesamtenergie des Gases ist:

$$(17) \quad \ln W_{\text{max}} = [N \ln N - N] - [N \ln N - N] + N \ln g + \frac{U}{T}.$$

Mit diesen Werten erhält man für die Entropie S :

$$(18) \quad S = k \ln W_{\text{max}} = k[N \ln N - N] - k[N \ln N - N] + kN \ln g + \frac{U}{T}.$$

⁷ Damit soll deutlich sein, genug sein, daß die Hilbert-Kirchhoffsche Normierung bedeutet sei; nur das Resultat dieser Normierung ist wichtig. Man vergleiche hierzu die letzten drei Abschnitte weiter unten auf pag. 626.

Man erkennt an diesem Ausdruck, daß im Falle der Boltzmann-Planckschen Normierung die geschweifte Klammer gerade kompensiert wird durch das in eckigen Klammern gestrichelte zweite Glied; in diesem Falle erhält man also:

$$(144) \quad S_{B.P.} = k N \ln \beta + \frac{N}{T},$$

während man bei der Hilbert-Bose-Einstein'schen Normierung findet:

$$(145) \quad S_{H.B.E.} = k[N - N \ln N] + k N \ln \beta + \frac{N}{T}.$$

Wir wollen nunmehr nur mit der letzteren Gleichung weiter rechnen, wobei sich dann im Folgenden die Bedeutung und die Notwendigkeit des in eckigen Klammern strichierten ersten Glieds herausstellen wird.

Die Größe

$$\beta = \sum_i x_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

die man eben auch als „Zustandssumme“ bezeichnet wird, wollen wir nun in ein Integral gemäß der Anweisung der Gleichung (38) überführen, indem wir

$$(146) \quad \beta = g(p, q) \frac{d\lambda}{\omega}$$

setzen, wo ω die „Normalstelle“ des Phasenraumes bedeutet, deren Größe wir vorläufig noch als unbekannt mitführen. Wir haben es nun im Folgenden nur mit solchen Temperaturen zu tun, daß wir $g(p, q)$ gleich dem konstanten Werte g_0 setzen können (da die Schwingungszahlen des inneren Freiheitsgrades sehr groß sind), den wir in den vorigen Nenner eingeführt haben; wir erhalten also für die Zustandssumme das „Zustandsintegral“:

$$(147) \quad \beta = \frac{g_0}{\omega} \int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\lambda = \frac{g_0}{\omega} \int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\tau,$$

wobei wir den Index i jetzt ebenfalls verlassen können. Dabei ist $d\tau$ ein Volumenelement des Phasenraumes, und zwar, da wir hier das Gas als die Gesamtheit aller seiner Moleküle auffassen, des g -dimensionen μ -Raumes. Da nun nur einatomige Moleküle (d. h. solche ohne Rotationen) betrachtet werden, so ist die Energie ϵ offenbar gleich:

$$\epsilon = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2),$$

also ist das Volumenelement des hier sechsdimensionalen μ -Raumes:

$$(148) \quad d\tau = dx dy dz (p dx) (p dy) (p dz) = p^3 dx dy dz dx dy dz.$$

Wir erhalten also für das „Zustandsintegral“ aus (147) und (148):

$$\beta = \frac{g_0^3 k^3}{\omega} \iiint dx dy dz \int \int \int e^{-\frac{m}{2kT} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)} d\dot{x} d\dot{y} d\dot{z}.$$

Die drei Integrale über u , v , w sind über das Gesamtintervall V des Gases zu erstrecken, das ja jedem einzelnen Molekül zur Verfügung steht; sie ergeben also einfach V . Die Integrale über i , j , k dagegen sind über alle möglichen Geschwindigkeitskomponenten, d. h. von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken. Man kann daher die letzte Gleichung so schreiben:

$$(168) \quad \beta = \rho^3 \frac{R}{2\pi} V \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \frac{u^2}{a^2}} du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \frac{v^2}{a^2}} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \frac{w^2}{a^2}} dw.$$

Man ersieht daraus, daß abgesehen von der Bezeichnung, die Verwendung ist, die drei jetzt noch verbleibenden Integrale alle identisch sind; setzen wir ihren Wert provisorisch $= J$, so haben wir:

$$(170) \quad \beta = \frac{R^3}{2\pi} V \cdot J^3.$$

Es bleibt nur noch das Integral J auszurechnen. Setzt man etwa zur Abkürzung

$$\sqrt{\frac{R}{2\pi}} t = u,$$

so hat man

$$J = \sqrt{\frac{R}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} dt,$$

und hier hat das bestimmte Integral, das wir schon mehrfach angewendet haben (s. B. auf pag. 442), den Wert $\sqrt{\pi}$. Es ist also:

$$(171) \quad J = \left(\frac{R}{2\pi} \right)^{1/2} \sqrt{\pi},$$

und damit wird die Zustandsgleichung aus Gleichung (170):

$$(172) \quad \beta = (2\pi \rho k T)^3 \frac{R}{2\pi} V.$$

Dieser Wert ist in Gleichung (168) für die Entropie einzusetzen; das ergibt:

$$S = kN \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \ln \left[\frac{(2\pi \rho k T)^3}{2} \rho_0 \right] + \frac{5}{2} \right\}.$$

Wenn man noch für ρ seinen Wert $\frac{1}{N} N/V$ einsetzt. Da nun $\frac{1}{2} = \ln(1)$ setzen kann, so kann man etwas eleganter schreiben:

$$(173) \quad S = kN \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \ln \left[\frac{(2\pi \rho k T)^3}{2} \frac{N^3}{V^3} \right] \right\}.$$

In dieser Gleichung, die der Hilbert-Einstufigen Normierung entspricht, wollen wir nunmehr zeigen, daß das in ihr auftretende Glied $-(N \ln N)$ notwendig ist, wenn man die statische Forderung schreibt, daß bei Verleppung des Volumens V und der Molekelzahl N nach die

Entropie auch Doppelt so groß soll. In (173) ist dies offenbar der Fall, denn die geschweifte Klammer Multipliziert vollkommen ungeändert, wurden aber in (173) wir das Glied $k(N - N \log N)$ streichen, was der Boltzmann-Planckschen Normierung entsprechen würde, so würde in ihr ein Summand in N auftreten, also das obige Resultat verloren gehen. Von theoretischen Standpunkte ist es aber trotz dieses richtigen Ergebnisses der Hilbert-Erskogische Normierung bedenklich, daß es nur a posteriori erschlossen werden kann; von einer vollendeten Theorie müßte man verlangen, daß sie von vornherein bestimmte Gründe für die Wahl des Normalzustandes abgibt. So, wie die Sache jetzt liegt, muß man sagen, daß a priori kein Grund angenommen werden kann, die Hilbert-Erskogische Normierung zu bevorzugen, die ja nur eine von unendlich vielen Möglichkeiten ist. Dieser Sachverhalt deutet auf eine elementare Unvollkommenheit der hier vorgestellten Theorie; wir kommen in den nächsten Nummer noch mehrfach darauf zurück.

Kehren wir nach dieser Abschweifung wieder zur Gleichung (172) für die Entropie S zurück! Wir eliminieren aus derselben V mit Hilfe der Zustandsgleichung, indem wir einsetzen:

$$\ln V = \ln B + \ln T - \ln p$$

und erhalten dann S als Funktion von T und p , wie wir es brauchen, um die Entropiekonstante S^0 (siehe die Darstellung am Schluß der Nummer 158 auf pag. 615) zu bestimmen. Man erhält so sogleich, wenn man noch beachtet, daß $k = \frac{R}{N}$ und $C_p = \frac{5}{2} R$ ist:

$$(174) \quad S = C_p \ln T - R \ln p + R \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (2\pi h)^3}{h^3} g_e \right],$$

so daß wir für die Entropiekonstante S^0 den Wert erhalten:

$$(175) \quad S^0 = R \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (2\pi h)^3}{h^3} g_e \right].$$

S^0 erweist sich also abhängig von der Größe α der „Normalgröße“ oder „Einheitsgröße“ des Phasenzraums. Nun haben wir bereits in Nr. 118 betont, daß die Quantentheorie dem Phasenzraum eine bestimmte Struktur aufdringt, d. h. ihn in Zellen bestimmter Größe einteilt. In dem in Nr. 118 betrachteten eindimensionalen Falle nahmen wir das Elementargebiet gleich h , der Planckschen Konstante, an; in unserem dreidimensionalen Falle ist es also unabhängig,

$$(176) \quad \alpha = h^3$$

zu setzen. Nun wir dies, so folgt für die Entropiekonstante:

$$(177) \quad S^0 = R \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (2\pi h)^3}{h^3} g_e \right].$$

Das ist derselbe Wert, den wir previously schon in der Gleichung (158) der vorhergehenden Nummer angegeben haben, denselbe Wert auch,

den — abgesehen vom Faktor p_0 — schon die ältere Quantentheorie in den Händen von Boltzmann, Tetraide, Planck gelöst hat.

Verleiht man diesem Wert N^0 mit demjenigen der chemischen Konstante i (für elementare Gase) nach Gleichung (147), so erkennt man leicht nachweislich die Richtigkeit der von uns oben bereits angegebenen Gleichung (155), die den Zusammenhang zwischen beiden Konstanten angibt.

Dies wollen wir nun noch direkt zeigen. Da in der Gleichung (155) das Gewicht p_0 des letzten Zustandes auftritt, so wählen wir diese Gleichung aufstellen müssen, in der der Entropieanstieg des letzten Körpers vorkommt. Eine solche gewinnt man durch die Erwägung, daß der Wert der Entropie N_1 eines Mol Dampf gleich ist der Entropie N_2 eines Mols des Festkörpers, vermehrt um L/T , wo L die Schmelzwärme ist. Dieser Ansatz

$$(176) \quad N_1 = N_2 + \frac{L}{T}$$

befriedigt nach den Erörterungen der Nummern 55 und 58 keiner weiteren Erläuterungen mehr. Andererseits ist nach Gleichung (55) des VII. Kapitels pag. 564 die Schmelzwärme

$$(176) \quad L = L_0 + \int_0^T C_p dT - \int_0^T C_{\text{melt}} dT,$$

daßelbst ist $C_p = \frac{5}{2}R$, d. h. gleich der Molwärme bei konstantem Druck des elementaren Gases zu setzen. Also haben wir:

$$(176) \quad L = L_0 + \frac{5}{2}RT - \int_0^T C_{\text{melt}} dT.$$

Setzt man diesen Wert für L und den Wert für N_2 nach Gleichung (174) in (176) ein, so erhält man die Beziehung:

$$\frac{L_0}{T} + \frac{5}{2}R - \frac{1}{T} \int_0^T C_{\text{melt}} dT = \frac{5}{2}R \ln T - R \ln p + N^0 = N_1,$$

woraus sich für $\ln p$ die Formel ergibt:

$$(181) \quad \ln p = -\frac{L_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{5}{2} + \frac{1}{RT} \int_0^T C_{\text{melt}} dT + \frac{N^0}{R} - \frac{N_1}{R}.$$

Nun ist die Entropie des Festkörpers pro Mol offenbar:

$$N_2 = N^0 + \int_0^T \frac{C_{\text{melt}} dT}{T},$$

¹⁾ Der Unterschied in einigen Formeln gegen Gleichung (55) des VII. Kapitels rührt daher, daß dort von der Formelierung $N^0 = -L$ die Rede war.

wenn die Entropie denselben bei der Temperatur θ^0 durch S_1^0 , die Integrationsvariable durch T (statt T^0) bezeichnet wird. (Nach der Planckschen Formulierung des Nernstschen Theorems war $S_1^0 = 0$ zu nehmen; der Allgemeinheit halber setzen wir S_1^0 jedoch vorläufig mitführen.) Damit geht unsere Dampfschmelzwärme (181) über in:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \frac{1}{2} \ln T - \frac{1}{R} \left[\int_0^T \frac{C_{\text{Dampf}} dT^0}{T^0} - \frac{1}{2} \int_0^T C_{\text{Dampf}} dT \right] + \left[\frac{S_1^0 - S_1^0}{R} - \frac{1}{2} \right].$$

Wie man sich durch partielle Integration leicht überzeugt, besteht die Identität:

$$(182) \quad \int_0^T \frac{dT^0}{T^0} \int_0^T C_{\text{Dampf}} dT = -\frac{1}{2} \int_0^T C_{\text{Dampf}} dT + \int_0^T \frac{1}{2} C_{\text{Dampf}} dT.$$

und mitin wird die Dampfschmelzwärme zu:

$$(183) \quad \ln p = -\frac{L}{RT} + \frac{1}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT^0}{T^0} \int_0^T C_{\text{Dampf}} dT + \left[\frac{S_1^0 - S_1^0}{R} - \frac{1}{2} \right].$$

Der Vergleich mit der entsprechenden thermodynamisch abgeleiteten Formel (184) des VII. Kapitels auf pag. 544 liefert dann — wenn die etwas veränderte Bezeichnung berücksichtigt wird — für die chemische Konstante den Wert:

$$(184) \quad i = \frac{S_1^0 - S_1^0}{R} - \frac{1}{2} = \frac{S_1^0 - S_1^0 - C_1}{R}.$$

Man erkennt schon hier die Abweichung bzw. Verschiebung gegenüber der Gleichung (182), die unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Nernstschen Theorems abgeleitet wurde; setzt man $S_1^0 = 0$, so geht (184) in unsere alte Gleichung über.

Wir haben nun noch S_1^0 in Beziehung zu setzen zu dem Quantengewicht g_1 . Dies kann nur so geschehen, daß wir zunächst stattdessen — analog wie für ein Gas — auch die Entropie der Festkörper berechnen, wobei wir uns von vornherein auf tiefe Temperaturen beschränken dürfen, da wir ja eigentlich nur S_1^0 haben wollen. Wir gehen aus von der Formel (164), die ja auch keine Spezifizierung für die Gas enthält, also auch für den festen Körper verwendbar ist:

$$(185) \quad S = k N \ln g + \frac{U}{T}$$

und wollen diese zur Berechnung der Entropie S_1 des festen Körpers bei seiner Temperatur verwenden. Die Zustandsumme g reduziert sich dann ungefähr auf ihr erstes Glied, so daß wir nach (181) schreiben können:

$$(186) \quad \lim_{T \rightarrow 0} S_1 = g_1 e^{-\frac{U_1}{kT}}.$$

wegen v_1 das Quantengewicht) ist wieder wie früher mit g_1 besetzbar. Einsetzen in (185) liefert für die Entropie des Festkörpers bei tiefer Temperatur:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_1 = S_1^0 = k N \ln g_1 - \frac{N v_1}{T} + \frac{v_1^2}{2T},$$

oder, da die beiden letzten Glieder sich heben, und $k N = k$ ist:

$$(187) \quad S_1^0 = k \ln g_1.$$

Hier erinnert man sich, daß wir schon früher hindeuteten, daß die Plancksche Formulierung des Bornschehen Theorems (d. h. die Forderung $\Sigma = 0$) verlangt, daß $g_1 = 1$ ist. Dagegen ist ein von 1 verschiedener Wert von g_1 noch mit der allgemeinen Bornschen Forderung vereinbar, nach der bei einer Reaktion im kondensierten System nur die Entropieänderung (für $T = 0$) gleich Null sein soll. Berücksichtigen wir die bei einer solchen Reaktion sich erziehenden Mischungen des festen Reaktionsproduktes wie früher durch v_2 , so braucht nach der allgemeinen Formulierung nur die Summe

$$(188) \quad \sum_i v_i S_i^0 = 0$$

zu sein, während daraus, weil einzelne Glieder positives, einzelne negatives Vorzeichen haben, nicht auf das Verschwinden der Einzelwerte S_i^0 geschlossen werden kann.

Man erkennt aus diesen Darlegungen, daß der Wert der chemischen Konstante wegen des in ihr auftretenden Quantengewichtes g_1 eng mit der Frage nach der Gültigkeit des Bornschehen Theorems zusammenhängt; eine endgültige Entscheidung steht aber, wie gesagt, noch aus.

Nach dieser Bemerkung kehren wir zur Gleichung (187) zurück. Kombiniert man sie mit (186), so erhält man für den gesamten Zusammenhang zwischen der chemischen Konstante i und der Entropiekonstante S^0 die Beziehung:

$$i = \frac{S^0 - S_1^0 - k \ln g_1}{g},$$

d. h. die früher ohne Beweis aufgestellte Gleichung (152), wozu unser Ziel erreicht ist.

Wir müssen aber nun noch auf eine Schwierigkeit hinweisen, die wir bisher stillschweigend übergangen haben: Wir haben nämlich zur Berechnung der Entropie des Festkörpers die Gleichung (186) mit der Boltzmann-Planckschen Normierung aufgrund gelegt, nicht die Gleichung (185) mit der bisher benutzten Hilbert-Bose-Einstein'schen Normierung. In der Tat wurde diese letztere uns nicht zu dem Resultat geführt haben, daß $S_1^0 = k \ln g_1$ ist, sondern es würden noch andere Glieder in dieser Gleichung aufgetreten sein.

Man sieht auch hier wieder, daß die vorgetragene Theorie unvollkommen ist, da bei der Berechnung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit natürlich eine Art von Normierung beibehalten werden

milit. Wir erkennen ja auch schon vorher, daß die Herleitung der Hilbert-Boltzmannschen Normierung, da der Faktor $N!$ benötigt, nur durch den Erfolg bei einem Gase gerechtfertigt werden kann. Man muß also sagen, daß die Hilbert-Boltzmannsche Normierung ein mathematischer Kunstgriff ist, der die Schwierigkeit beim Gase verschleiert, aber nicht beseitigt. Man muß grundsätzlich eine Normierung für alle Fälle zugrunde legen, die a priori begründet werden muß.¹⁾ Deshalb behält Planck vollkommen konstant immer die Boltzmannsche Normierung bei und versucht stattdessen zu beweisen, daß der Faktor $N!$ bei Gasen, wo er steht, in Fortfall kommen, bei Festkörpern dagegen erhalten bleiben mußte. Ähnlich andere Forscher, vor allem W. Schottky. Daraus Plancksches Standpunkte wissen wir grundsätzlich den Vorrang geben, wenn auch gegen alle Versuche, den störenden Faktor $N!$ bei Gasen zu beseitigen. Einwände erhoben werden sind, so daß es scheint, als ob sich in der älteren Quantentheorie eine relative Beseitigung der erwähnten Schwierigkeiten nicht finden läßt.²⁾ Wie es auch in der neuesten Theorie steht, davon wollen wir in den folgenden beiden Normen eine Anschauung zu geben versuchen.

III. Die Bose-Einsteinische Statistik, Quantisierung.

Um das Folgende in seiner Bedeutung besser hervorheben zu lassen, betrachten wir zunächst noch einmal die Boltzmannsche Art der Statistik für ein ideales einatomiges Gas in einer etwas anderen Form als früher. Die Änderung ist übrigens lediglich formalen Natur, und wir führen her aus, was wir früher angegeben hatten.

Unter den Elementen $\Delta \epsilon$, des Phasenraumes verstanden wir in Nr. 116 solche Gebiete von bestimmter Größe, in denen die Systeme der Quantenlast liegen, deren die Energie ϵ , (genauer eine Energie zwischen ϵ_1 und $\epsilon_1 + \Delta \epsilon_1$) zukommt. Die Größe dieser Elementargebiete als Funktion der Energie ϵ_1 und der Intervallbreite $\Delta \epsilon_1$ wollen wir nun für den Fall des einatomigen idealen Gases ausrechnen. Definitionsgemäß ist das Phasenvolumen Φ_1 des hier sechsdimensionalen p -Raumes in allgemeinen Koordinaten und Impulsen:

$$(116) \quad \Phi_1 = \iiint \iiint \iiint \Delta \epsilon_1 \, d\epsilon_1 \, d\epsilon_2 \, d\epsilon_3 \, dp_1 \, dp_2 \, dp_3,$$

wobei das Integral über alle Phasen zu erstrecken ist, für die die Energie gleich oder kleiner als ϵ_1 ist. Das dreifache Integral über $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ liefert einfach das gesamte Volumen V , das jedem Atom zur Verfügung steht; also ist:

$$(116) \quad \Phi = V \iiint dp_1 \, dp_2 \, dp_3.$$

¹⁾ Man vergleiche z. B. die Diskussion Ehrenfest und Tjallingii ebenfalls und Planck selbst: *Ann. d. Phys.* 66, pag. 806, 1911; 68, pag. 358, 1921; sowie die Ausführungen von Schottky, *Stat. Mech. d. physik. Atom. d. Molek.* Berlin 1922, pag. 454 f.; ferner W. Schottky, *Ann. d. Phys.* 66, pag. 483, 1920.

Die Energie des Quantens selbst ist in unserer jetzigen Formulierung:

$$(181) \quad \epsilon_1 = \frac{1}{2\mu} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2),$$

wo z. B. $p_1 = p \cos \vartheta$ usw. ist. Nach dem oben Gesagten also muß das Integral $\iiint d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\vartheta_3$ über das Volumen einer Kugel erstreckt werden, deren Radius

$$(182) \quad \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2} = \sqrt{2\mu} v_1 \quad \text{ist.}$$

Daher erhält man:

$$(183) \quad \iiint d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\vartheta_3 = \frac{4\pi}{3} (2\mu v_1^3),$$

also für das gesamte Phasenraum nach (180):

$$(184) \quad \Phi_1 = \frac{4\pi}{3} V (2\mu)^{3/2} v_1^3.$$

Lassen wir nun v_1 um dv_1 variieren, so nimmt das Phasenvolumen Φ_1 um $d\Phi_1$ zu; diese Zunahme ergibt sich nach (184) zu:

$$(185) \quad d\Phi_1 = 4\pi V (2\mu)^{3/2} v_1^2 dv_1.$$

Damit ist das zunächst gesteckte Ziel erreicht: Die Elementarzellen des Phasenraumes sind als Funktion von v_1 und dv_1 ausgedrückt.

Seien wir — dem Gedankens der Quantentheorie entsprechend — die Größe v der Wellenlänge wieder gleich h/μ , so erhalten wir bei der Zahl N_1 der Zellen, die einer Energie zwischen v_1 und $(v_1 + dv_1)$ entsprechen:

$$(186) \quad \mathcal{N}_1 = \frac{4\pi V (2\mu)^{3/2} v_1^2}{h^3} dv_1.$$

Wenn nun das Gas N Atome hat, so mögen N_1 bestimmte Atome in das Gebiet $d\Phi_1$, N_2 in $d\Phi_2$, ..., N_i in $d\Phi_i$, ... fallen. Nennen wir die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in $d\Phi_1$ liegt, w_1 , so ist die Wahrscheinlichkeit, daß N_1 bestimmte Atome in $d\Phi_1$ liegen:

$$w_1^{N_1},$$

und so fort für alle N_i und $d\Phi_i$. Dabei ist natürlich Voraussetzung dieser Anwendung des Multiplikationssatzes der Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß die Wahrscheinlichkeit des Eintretens von Atomen in eine Zelle nicht davon abhängt, ob schon andere Atome in dieser Zelle vorhanden sind, d. h. daß es sich um unabhängige Ereignisse handelt. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß gleichzeitig bestimmte N_1 Atome in $d\Phi_1$, N_2 in $d\Phi_2$, ..., N_i in $d\Phi_i$, ... liegen:

$$(187) \quad w_1^{N_1} w_2^{N_2} \dots w_i^{N_i} \dots = \prod_i w_i^{N_i}.$$

Die Gesamtheit der Größen $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ bestimmt den Makrozustand des Gases, der durch sehr viele — wie viele, haben wir bestimmt — Mikrozustände realisiert werden kann; Gleichung (187)

ist, wie wir früher gezeigt haben, die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes. Wir können nun, genau wie früher, die N Atome „permutieren“, wobei zu beachten ist, daß Permutation innerhalb einer einzelnen Energiestufe \mathcal{E}_i des Phasenzustandes nicht einen Selbst, so daß man schließlich für die Wahrscheinlichkeit W des Mikrozustandes findet:

$$(188) \quad W = \frac{N! \, \mathcal{P}(x_i^N)}{N! (x_i^N)!}.$$

Das ist in der Tat genau dieselbe Gleichung, die wir auch schon auf pag. 488 des IX. Kapitels aufgestellt hatten (fortige Gleichung (24)).

Diese Wahrscheinlichkeit wollen wir auf den in Gleichung (2a) charakterisierten Hilbert-Borcherschen Normalzustand beziehen, die wir hier noch einmal hinschreiben:

$$W_q N^{-k} = x_1^k x_2^k \dots x_i^k \dots N! = N! \mathcal{P}(x_i^k),$$

und für die relative oder thermodynamische Wahrscheinlichkeit erhält man

$$(189) \quad W_{\text{norm}} = N! \frac{\left(\frac{x_i}{N}\right)^N}{\left(\frac{x_i}{N}\right)!}.$$

Nach der Definition der Apfelm-Wahrscheinlichkeit entsprechend dem Liouville'schen Satze können wir nun w_i proportional \mathcal{E}_i setzen¹⁾; wir haben also, wenn γ einen Proportionalitätsfaktor bedeutet:

$$w_i = \gamma \cdot \mathcal{E}_i,$$

und ebenso ist

$$w_k = \gamma \cdot k^2,$$

wenn k^2 die Größe einer Normalschale bedeutet; es ist also $\frac{w_k}{w_i} = \frac{k^2 \mathcal{E}_i}{\mathcal{E}_i^2} = \mathcal{E}_i^{-1}$, der Anzahl der in \mathcal{E}_i enthaltenen Normalschalen. Damit wird die thermodynamische Wahrscheinlichkeit (189):

$$(190) \quad W_{\text{norm}} = N! \left(\frac{\mathcal{E}_i^N}{\mathcal{E}_i^N} \right).$$

Indem man nun annimmt:

$$N = k \ln W_{\text{norm}},$$

spielt sich alles genau so ab wie früher; insbesondere führt (190) auch zur Gucken-Telander'schen Formel für die Entropiekonstante²⁾, wie es in der vorstehenden Nummer ausführlich dargestellt ist.

¹⁾ Natürlich könnte man allgemein w_i proportional $\mathcal{E}_i \cdot \mathcal{E}_i$ setzen, wo \mathcal{E}_i das „Gewicht“ eines Zustandes war; der Unterschied hätte wir diesen.

²⁾ Natürlich, da wir die Gewichte hier der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt haben, dass das Gewicht \mathcal{E}_i .

Im Anschluß wollen wir unser Augenmerk dem Faktor

$$(100) \quad Z_1^N$$

wenden. Man kann ihn interpretieren, auch ohne den Begriff der Äquivalenzwahrscheinlichkeit ausdrücklich heranzuziehen, indem man fragt, auf wie viele Weisen N_1 Atome in Z_1 Zellen untergebracht werden können. Darauf gibt die Antwort gerade dieser Faktor Z_1^N . Denn: 1 Atom kann in Z_1 Zellen offenbar auf Z_1 verschiedene Weisen untergebracht werden, nämlich je einmal in der ersten, zweiten, ... Z_1 -ten Zelle; nehmen wir nun ein zweites Atom dazu, so kann dieses an sich wieder Z_1 mal untergebracht werden, wo auch immer sich das erste Atom befindet. Jeder der Z_1 Möglichkeiten des ersten Atoms entsprechen Z_1 Möglichkeiten für das zweite, so daß man insgesamt Z_1^2 Möglichkeiten hat, und so fort.

In diesem Ausdruck (100), der ja mit dem Faktor ω^N in (98) im wesentlichen identisch ist, drückt sich die Unabhängigkeit der einzelnen Atome aus, was besonders klar in der Wahrscheinlichkeitsterminologie wird: Es wird für die Größe der Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in einer bestimmten Zelle des Phasenraumes liegt, als gleichgültig betrachtet, ob schon andere Atome dort sind oder nicht.

Wir wollen nun diesen Faktor Z_1^N noch durch ein einfaches Beispiel ($Z_1 = 4$, $N_1 = 2$) erläutern. Es gibt dann $4^2 = 16$ verschiedene Möglichkeiten, die zwei Atome in vier Zellen unterzubringen. Nennen wir die Atome a und b , die Zellen 1, 2, 3, 4, so haben wir das folgende Schema, bei dem in der Tat die 16 Fälle herauskommen:

	1	2	3	4
I	a, b	—	—	—
II	—	a, b	—	—
III	—	—	a, b	—
IV	—	—	—	a, b
V	a	b	—	—
VI	a	—	b	—
VII	a	—	—	b
VIII	b	a	—	—
IX	—	a	b	—
X	—	a	—	b
XI	b	—	a	—
XII	—	b	a	—
XIII	—	—	a	b
XIV	b	—	—	a
XV	—	b	—	a
XVI	—	—	b	a

Diese 16 Fälle werden bei der Boltzmannschen Zählung alle mitgerechnet; sie bilden die verschiedenen „Mikrozustände“, die dem „Makrozustand“ $N_1 = 2$, $Z_1 = 4$ entsprechen. Für Boltzmann sind diese Fälle gleich wahrscheinlich, wie wir es früher auch immer gerechnet haben.

Eine andere Definition und infolgedessen eine andere Zählung der Mikrozustände hat nun der deutsche Physiker D. Bose¹⁾ vorgeschlagen und Einstein²⁾ hat ihre Konsequenzen für die Gas geprüft.

Man betrachte in dem obigen Schema etwa die Nummern V und VIII; bei V liegt in der Kette 1 das Atom a, in Kette 8 Atom b, und umgekehrt bei VIII. Ebenso ist es mit VI und XI, mit VII und XIV, mit IX und XII, mit X und XV, mit XIII und XVI.

Diese paarweise hier zusammengestellten Vertauschungsmöglichkeiten betrachten nun Bose als identisch, während die bei Boltzmann als zwei verschiedene Zustände gezählt werden. Nach Bose hätten wir dann hier nicht 16 Mikrozustände, sondern nur 10 elementare.

Das kombinatorische Problem, das bei Bose vorliegt ist also: N_1 Atome auf Z_1 Stellen zu verteilen, wobei die N_2 Atome nicht unterschieden werden. Das ist aber eine bekannte Aufgabe, nämlich die Zahl der „Kombinationen von Z_1 Elementen zur N_1 -ten Klasse“ zu finden. Man hat daher den Ausdruck³⁾

$$(302) \quad \frac{(Z_1 + Z_1 - 1)!}{Z_1! (Z_1 - 1)!}.$$

Man verificiert in der Tat leicht, daß für $N_1 = 3, Z_1 = 4$ der Wert von (302) gleich 10 ist, wie es sein muß.

Wir haben wie nun nach Bose zu verfahren, um N Atome auf die Elementargebiete des μ -Raumes zu verteilen?

Wenn N_1 Atome im Elementargebiet $d\Phi_1$, N_2 in $d\Phi_2, \dots, N_j$ in $d\Phi_j, \dots$ liegen, so hat man zunächst für die Zahl der vorhandenen Anordnungs-möglichkeiten das Produkt aller Zahlen nach Art der Gleichung (302):

$$\prod_i \frac{(Z_i + Z_i - 1)!}{Z_i! (Z_i - 1)!}.$$

Permutationen der N Atome untereinander sind aber jetzt nicht mehr zu machen, da diese nach Bosccher Zählung keine neuen Fälle liefern. Die in dieser letzten Gleichung angegebene Zahl der Mikrozustände legt nun Bose allein fest ausser zugrunde, indem er diese so definierten Mikrozustände als a priori gleich wahrscheinlich betrachtet. Es legt also der jetzt folgenden Statistik eine andere Aussage über die Ausgangswahrscheinlichkeiten zugrunde. Um einen kurzen Namen zu haben, pflegt man die auf dem letzten Ausdruck aufgebauete Statistik als die Bose-Einsteinische „Statistik“ zu bezeichnen; wir wollen diesen Namen auch benutzen, obwohl ja das statistische Fundament in beiden Fällen dasselbe ist; lediglich das kombinatorische Problem ist ein anderes, d. h. die Fortsetzung der a priori-Wahrscheinlichkeiten ist eine andere.

¹⁾ D. Bose, Zeitschr. f. Phys. 26, pag. 178, 1924.

²⁾ A. Einstein, Sitzber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. Berl. 1924, pag. 245 f. 1925, pag. 82, pag. 102.

³⁾ Vgl. z. B. Muehlberg, Die math. Methoden der Physik, 2. Aufl., pag. 71.

Nach den obigen Auseinandersetzungen ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit:

$$(302) \quad W_{\text{therm}} = \frac{1}{\Omega} \frac{(N_1 + E_1 - 1)!}{N_1! (E_1 - 1)!}.$$

Mit diesem Ausdruck wollen wir nun das analoge Problem durchrechnen, das wir in der vorhergehenden Nummer behandelt haben.

Vorher jedoch sei auf Folgendes aufmerksam gemacht: Wenn man (302) in der Wahrscheinlichkeitsformel einsetzt, würde, so sieht man sofort, daß hier jedenfalls nicht mehr gilt, daß die Wahrscheinlichkeit, daß N_1 Atome in $d\Phi$ liegen, gleich u_1^3 ist, wie dies vorher der Fall war. Das bedeutet also, daß es für die Wahrscheinlichkeit des Hinzutretens eines Teilchens in eine Zelle nach Bose nicht gleichgültig ist, ob diese leer oder schon mit einem oder mehreren Teilchen besetzt ist. D. h. die Bose'sche Art der Rechnung gibt die Unabhängigkeit der einzelnen Atome auf.¹⁾

Wir bilden nun den Ausdruck

$$S = k \ln W_{\text{therm}}$$

unter Zuhilfenahme der Stirling'schen Formel. Das liefert dann für die Entropie S den Wert (N_1 und E_1 sind groß gegen 1):

$$(303) \quad S = k \sum_i (N_i + E_i) \ln (N_i + E_i) - k \sum_i N_i \ln N_i - k \sum_i E_i \ln E_i.$$

Wenn wir jetzt den Wert der Entropie für den stationären Zustand berechnen wollen, in dem $\delta S = 0$ ist, so haben wir dabei, genau wie früher, die beiden Nebenbedingungen zu berücksichtigen:

$$(304) \quad \sum_i N_i = N,$$

$$(305) \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = U,$$

wenn N die Gesamtzahl der Atome und U die Gesamtenergie des Gases sind. Für die Variation von S hat man:

$$(306) \quad \delta S = k \sum_i [\ln (N_i + E_i) - \ln N_i] \delta N_i,$$

und aus (304) und (305) ergeben sich die Nebenbedingungen in veränderter Form:

$$(307) \quad \sum_i \delta N_i = 0, \quad -k\alpha$$

$$(308) \quad \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0, \quad -k\beta$$

¹⁾ Auf diese mehrseitige Abhängigkeit läßt es gerades Licht durch die Vorstellung von De Broglie und Schrödinger, daß jedem materiellen Gebilde ein Wellenvergang entspricht. Ist in diesem Sinne würde die Abhängigkeit der Atome eine „Zusammenhang“ der verschiedenen Wellenvergänge bedeuten können. Inwiefern läßt sich das beschreiben, das diese „Verhältnisse“ im q -Raum (dem Koordinatenraum), nicht im pp -Raum (dem Phasenraum) stattfinden.

Erweitert man (506) und (508) mit zwei Langrange'schen Faktoren, die wir der Bequemlichkeit halber mit $-k\alpha$ und $-k\beta$ bezeichnen, so haben wir durch Addition von (507), (508) und (509):

$$\delta S = 0 = k \sum_i [\ln(N_i + E_i) - \ln N_i - \alpha - \beta \epsilon_i] \delta N_i = 0,$$

woraus sich durch die übliche Schlußweise ergibt:

$$(510) \quad \ln \frac{N_i + E_i}{N_i} = \alpha + \beta \epsilon_i.$$

Daraus folgt für die den Mikrozustand bestimmenden Größen N_i im stationären Zustande der Wert:

$$(511) \quad N_i = \frac{E_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}.$$

Setzt man diese Größen N_i in den Ausdruck (506) der Entropie ein, so erhält man deren Wert für den stationären Zustand:

$$(512) \quad S = k \left[N\alpha + \beta U - \sum_i E_i \ln(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}) \right].$$

Wir benutzen diese Gleichung zunächst dazu, um die Bedeutung des Faktors β herauszufinden. Bilden wir den Ausdruck $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_\alpha$, der nach der Definition der Entropie $\delta S = \frac{\partial S}{\partial U} \delta U + \frac{\partial S}{\partial \alpha} \delta \alpha$ gleich $\frac{1}{T}$ ist, so finden wir:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_\alpha = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_\alpha + \frac{\partial S}{\partial U} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial U}\right)_\alpha + \frac{\partial S}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial U}\right)_\alpha.$$

Die Ausrechnung zeigt, daß die beiden letzten Glieder sich gegenseitig aufheben, so daß einfach folgt:

$$(513) \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Domit erhalten wir statt (511) und (512):

$$(514) \quad N_i = \frac{E_i}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}} - 1},$$

$$(515) \quad S = k \left[N\alpha + \frac{U}{kT} - \sum_i E_i \ln \left(1 - e^{-\alpha - \frac{\epsilon_i}{kT}} \right) \right].$$

In beiden Ausdrücken hat man nun den Wert von E_i nach (514) einzuführen und gewinnt dann:

$$(516a) \quad N_i = \frac{\frac{kT}{e} \frac{e^{\beta \epsilon_i}}{T} \epsilon_i \cdot \rho(\epsilon_i)}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_i}{kT}} - 1}.$$

und, da $N = \sum_i N_i$ ist

$$(316b) \quad N = \frac{2\pi F (2\pi)^3}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^2}{e^{+\epsilon - \frac{\mu}{kT}} - 1} d\epsilon,$$

so wie für die Entropie S :

$$(317) \quad S = k \left\{ N + \frac{N}{\beta \mu} - \frac{2\pi F (2\pi)^3}{h^3} \int_0^\infty \epsilon^2 \ln \left(1 - e^{+\epsilon - \frac{\mu}{kT}} \right) d\epsilon \right\}.$$

Die Summation ist hier durch eine Integration ersetzt, die über alle Energiewerte zu erstrecken ist, d. h. von 0 bis ∞ geht. Da die Gesamtenergie $U = \sum_i N_i \epsilon_i$ ist, so kann man auch für diese den definitive Ausdruck finden:

$$(318) \quad U = \frac{2\pi F (2\pi)^3}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{e^{+\epsilon - \frac{\mu}{kT}} - 1} d\epsilon.$$

Die Gleichungen (316) bis (318) stellen das Verhalten des einatomigen Gases nach der Bose-Einsteinischen Statistik dar. Es sind insbesondere ganz andere Formeln, wie wir sie nach der Boltzmann-Planckschen Statistik bisher schrieben, wie ein Blick auf die Gleichungen (136) und (138) ergibt. Das ist ja auch schließlic wegen des veränderten Ausgangspunktes selbstverständlich.

Wir können aber sogleich zeigen, daß die bisherige Boltzmannsche Theorie ein Grenzfall in der hier vorgeworbenen enthalten ist, und zwar dann, wenn

$$(319) \quad e^{\frac{\mu}{kT}} \gg 1$$

ist. Dann kann neben der Exponentialfunktion $e^{+\epsilon - \frac{\mu}{kT}}$ die Zahl 1 vernachlässigt werden. Wenn diese Annahme gestattet ist, wollen wir später erklären und zunächst einmal die Erfüllung der Ungleichung (319) voraussetzen. Dann geht Gleichung (316a) für die Verteilungszahlen N_i über in die folgende Gleichung:

$$(319a) \quad N_i = \frac{2\pi F (2\pi)^3}{h^3} \epsilon^2 \left(e^{-\epsilon - \frac{\mu}{kT}} \right) d\epsilon,$$

und da die Gesamtzahl $N = \sum_i N_i$ ist, folgt für N , d. h. zur Bestimmung der Größe μ , die Gleichung:

$$(320) \quad N = \frac{2\pi F}{h^3} (2\pi)^3 e^{-\frac{\mu}{kT}} \int_0^\infty \epsilon^2 e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon.$$

Das rechts stehende Integral ist nach bekannten Methoden leicht auszurechnen; sein Wert ist: $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot (kT)^{\frac{3}{2}}$. Damit erhält man:

$$(221) \quad N = \frac{V}{g^3} (2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\alpha},$$

was für α^2 bzw. α die Gleichungen ergibt:

$$(222) \quad \begin{cases} \alpha^2 = \frac{V}{g^3} (2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}}, \\ \alpha = \ln \left\{ \frac{V}{g^3} (2\pi\mu kT)^{\frac{3}{2}} \right\}. \end{cases}$$

Man erkennt, daß α keine Konstante, sondern Funktion von T ist.

Für die Gesamtenergie U erhält man nach (218):

$$U = \frac{3N}{g^3} (2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \cdot \int_0^{\infty} \omega_1^2 e^{-\frac{\omega_1^2}{kT}} d\omega_1.$$

Das Integral kann ebenso ausgerechnet werden, wie das ähnliche in (220);

es hat den Wert: $\frac{3}{2}\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}$. Folglich wird die Gesamtenergie:

$$U = \frac{3N}{g^3} \frac{V}{2} (2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \cdot \frac{3}{2} \sqrt{\pi} (kT)^{\frac{3}{2}},$$

oder nach Einsetzung von $e^{-\alpha}$ aus (222):

$$(223) \quad U = \frac{3}{2} N k T.$$

Das ist aber der Äquipartitionswert, bei dem auf jeden Freiheitsgrad die Energie $\frac{1}{2}kT$ entfällt.

Setzt man den Wert von $e^{-\alpha}$ in den Ausdruck (216) für die Verteilungszahlen N_i ein, so erhält man auch hier den klassischen Wert, nämlich das Maxwell'sche Verteilungsgesetz.

Wir gehen jetzt zur Berechnung der Entropie über. In der Gleichung (217) für dieselbe ist vermöge der Ungleichung (219):

$$1 \gg e^{-\alpha} = \frac{2}{g^3},$$

also kann man statt $\ln \left(1 - e^{-\alpha} = \frac{2}{g^3} \right)$ in der hier benutzten Näherung schreiben $-e^{-\alpha} = \frac{2}{g^3}$, da für $x < 1$ annähernd gilt:

$$\ln(1-x) \approx -x,$$

und damit geht (217) über in

$$S = kN \left[1 + \frac{U}{T} + \frac{3N}{g^3} \frac{V}{2} (2\pi\mu)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha} \int_0^{\infty} \omega_1^2 e^{-\frac{\omega_1^2}{kT}} d\omega_1 \right].$$

Da das zweite stehende Integral — dasselbe, das in Gleichung (227) auftritt — den Wert $\frac{V}{2} (kT)^2$ besitzt, so findet man für S :

$$S = kN \alpha + \frac{U}{T} + kV \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\alpha},$$

oder endlich, da nach Einsetzen von $e^{-\alpha}$ nach (222) das letzte Glied einfach gleich kN wird:

$$(234) \quad S = kN \left(\alpha + 1 \right) + \frac{U}{T}.$$

Diese Gleichung stellt die Entropie von 1 Mol des einatomigen Gases dar, wenn wir N mit der Avogadro'schen Zahl identifizieren. Haben wir n Mole Gas, so multipliziert sich der Wert natürlich mit n und man erhält daher nach Einsetzung des Entropiewertes (234):

$$S = nR \left(\alpha + \frac{1}{2} \right).$$

Hier kann man noch den Wert für α aus der zweiten Gleichung (232) ableiten und erhält:

$$(235) \quad S = nR \ln \left\{ \frac{V}{g p} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right\}.$$

Aus diesem Ausdruck für S können wir den Druck durch Differentiation nach V bei konstantem U , d. h. bei konstantem T , gewinnen, denn nach der Definition der Entropie ist $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$.

Die Ausführung der Differentiation ergibt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T}.$$

d. h.

$$(236) \quad pV = nRT.$$

Das ist aber die ideale Gasgleichung. Drückt man mit Hilfe derselben V durch T und p aus und führt dies in (235) ein, so erhält man S pro Mol (d. h. $n = 1$) als Funktion von T und p und damit den Wert für die Entropiekonstante S^0 :

$$(237) \quad \begin{cases} S = \frac{1}{2} R \ln T - R \ln p + S^0, \\ S^0 = R \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{g h^3}. \end{cases}$$

Das ist sowohl die bekannte Entropieformel, als auch der Sackur-Tetrode'sche Wert für die Entropiekonstante, den wir in Gleichung (174) direkt abgeleitet hatten; in (237) fehlt nur das Dampfgewicht μ , das wir hier der Einfachheit halber nicht eingeführt haben.⁵⁾

Mit den Gleichungen (232), (236) und (237) ist tatsächlich gezeigt, daß im Bereiche der Ungleichung (213) die Bose-Einstein'sche Statistik die Resultate der Heisenberg-Planck'schen, d. h. der klassischen

⁵⁾ Vgl. die Anmerkungen 1) und 2) auf pag. 426.

Statistik liefert. Insbesondere ist hervorzuheben, was man am besten aus Gleichung (205) sieht, daß gleichzeitige Verdopplung von V und N die geschweifte Klammer ganz unverändert läßt; im Ausdruck der Entropie verdoppelt sich nur n , die Anzahl der Mole, wie es so fordern ist. Es ist bemerkenswert, daß wir hierbei gar keine Normierungsschwierigkeiten angetroffen haben, die bei der klassischen Statistik eine erhebliche Störung bedeuten.

Nach der Gleichung (205) für e^{ϵ} kann man beurteilen, wann die Vernachlässigung von 1 neben der Exponentialfunktion $e^{\epsilon + \frac{h^2}{2m}} \frac{1}{V}$ gerechtfertigt ist. Allgemein sieht man, daß je höher die Temperatur T , je höher das Molekulargewicht und je kleiner die Dichte des Gases ist, um so größer e^{ϵ} wird; um so eher kann 1 dagegen vernachlässigt werden. Hohe Temperatur und geringe Dichte sind ja aber gerade die Verhältnisse, unter denen ein Gas sich dem idealen Zustande am meisten nähert. Für Wasserstoff vom Atmosphärendruck und $T = 300^\circ$ abs. ergibt sich z. B. $e^{\epsilon} = 5 \cdot 10^6$, also in der Tat viel größer als 1; für andere Gase unter denselben Bedingungen ist die für Wasserstoff erhaltene Zahl mit dem Faktor $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}$

zu multiplizieren, also noch günstiger.

Man erkennt schon aus der bisherigen Darstellung, und es wird sich im folgenden noch weiter bestätigen, daß dem numerischen Werte von e^{ϵ} eine entscheidende Bedeutung zukommt: Sobald haben wir festgestellt, daß für $e^{\epsilon} \gg 1$ die Bose-Einsteinische Statistik in die Boltzmann-Plancksche übergeht.

Wir wollen die Rechnung nun von einer Größenordnung genauer haben.

Es wird sich also darum handeln, die Größen N , U , S genauer zu berechnen als bisher. Die exakte Formel (205) für N lautet:

$$N = \frac{16 \pi V g m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \frac{u^{\frac{1}{2}}}{e^{\epsilon + \frac{h^2}{2m}} - 1} du.$$

Wir können sie in folgender Weise umschreiben:

$$(206) \quad N = \frac{16 \pi V g m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty u^{\frac{1}{2}} du \frac{e^{-\epsilon - \frac{h^2}{2m}}}{1 - e^{-\epsilon - \frac{h^2}{2m}}}$$

und wollen immer noch annehmen, daß

$$e^{\epsilon} \gg 1$$

ist; jedoch wollen wir im Nenner die Größe $x^{-\frac{3}{2}} = e^{-\frac{3}{2} \ln x}$ nicht mehr gegen 1 streichen. Der unter dem Integralzeichen stehende Bruch hat die Gestalt $\frac{x^{\frac{3}{2}}}{1-x}$, und das kann für $0 \leq x < 1$ in folgender Weise entwickelt werden:

$$\frac{x^{\frac{3}{2}}}{1-x} = \sum_{r=0}^{\infty} x^{\frac{3}{2}+r}.$$

Setzen wir noch der Abkürzung halber

$$(229) \quad x^{-\frac{3}{2}} = e,$$

so können wir schreiben:

$$(230) \quad \frac{\dots x^{\frac{3}{2}} \dots x^{\frac{3}{2}}}{1 - x e^{-\frac{3}{2}}} = \sum_{r=0}^{\infty} e^r e^{-\frac{3}{2}r},$$

und dies wollen wir in (228) einsetzen. Durch gezielte Anwendung der Vertauschung von Integration und Summation erhält man:

$$(231) \quad N = \frac{2\pi V g \rho c^3}{h^3} \sum_{r=0}^{\infty} e^r \int_0^{\infty} e^{-\frac{3}{2}r} e^{-\frac{3}{2}} d\alpha_1.$$

Das Integral hat dieselbe Form wie dasjenige in Gleichung (218), es hat den Wert $\frac{h^3}{4\pi} r^{-\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{3}{2}}$. Damit gewinnt man die folgende Darstellung für N :

$$(232) \quad N = \frac{2\pi g \rho c^3 (2\pi)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sum_{r=0}^{\infty} e^r \cdot e^{-\frac{3}{2}r}.$$

Berücksichtigt man nur das erste Glied der Summe, so geht diese Gleichung über in (211), wie es sein muß.

In genau derselben Weise verfahren wir bei der Berechnung der Gesamtenergie U , für die die exakte Formel (218), etwas umgeschrieben, lautet:

$$(233) \quad U = \frac{2\pi V g \rho c^3}{h^3} \int_0^{\infty} \alpha_1 \frac{x e^{-\frac{3}{2}}}{1 - x e^{-\frac{3}{2}}} d\alpha_1.$$

Wenn wir hier für den unter dem Integralzeichen stehenden Quotienten die vorher benutzte Entwicklung einsetzen, so geht diese Gleichung über in die folgende:

$$(234) \quad U = \frac{2\pi V g \rho c^3}{h^3} \sum_{r=0}^{\infty} e^r \int_0^{\infty} \alpha_1 e^{-\frac{3}{2}r} d\alpha_1.$$

kann das hier auftretende Integral kennen wir bereits; es hat den Wert $\frac{1}{2}(\pi e^{-1}/kT)^{\frac{1}{2}}$. Damit gewinnen wir die folgende Darstellung für U :

$$(333) \quad U = \frac{3}{2} \cdot \frac{V}{N} (2\pi m kT)^{\frac{1}{2}} \cdot kT \cdot \sum_i e^{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}.$$

Schließlich folgt durch Division von (333) und (332) für die mittlere Energie $\bar{\epsilon} = \frac{U}{N}$ eines Quantums:

$$(334) \quad \bar{\epsilon} = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} kT \cdot \frac{\sum_i e^{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}},$$

oder für die Grenzenergie:

$$(335) \quad U = \frac{3}{2} N kT \cdot \frac{\sum_i e^{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}.$$

Man sieht, daß dieser Wert sich von dem Faktor $\frac{\sum_i e^{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}$ von dem bisher erhaltenen Äquipartitionsverwert unterscheidet.

Für die in (332) und (334) auftretenden Summen wollen wir eine kurze Bezeichnung einführen:

$$(336) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_i e^{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = x(x), \\ \sum_i \epsilon_i e^{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = y(x). \end{array} \right.$$

Damit haben wir schließlich:

$$(337a) \quad N = \frac{1}{2} (2\pi m kT)^{\frac{1}{2}} \cdot V \cdot x(x),$$

$$(337b) \quad U = \frac{3}{2} \cdot \frac{V (2\pi m kT)^{\frac{1}{2}}}{N} \cdot kT \cdot y(x),$$

$$(337c) \quad U = \frac{3}{2} N kT \cdot \frac{y(x)}{x(x)}.$$

In genau derselben Weise berechnen wir nunmehr die Entropie S , für die die exakte Gleichung (317) lautet:

$$(337) \quad S = k N s + \frac{U}{T} = \frac{2\pi V}{N} \frac{(2\pi m kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \int_0^\infty \eta \ln \left(1 - e e^{-\frac{\eta^2}{2h}} \right) d\eta.$$

Hier läßt sich der Logarithmus unter dem Integralzeichen in folgender Weise entwickeln:

$$\ln \left(1 - e e^{-\frac{\eta^2}{2h}} \right) = - \sum_i \frac{e e^{-\frac{\eta^2}{2h}}}{i}.$$

Setzt man diese Darstellung in (317) ein, so findet man:

$$S = kN \alpha + \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} (3\pi^2 kT)^{\frac{2}{3}} \alpha(\alpha).$$

Durch Benützung der Werte von N und U in (331a) und (335a) läßt sich dies so schreiben:

$$S = kN \alpha + \frac{3}{2} N k \frac{\alpha(\alpha)}{T(\alpha)} + N k \frac{\alpha(\alpha)}{T(\alpha)},$$

oder schließlich:

$$(336) \quad S = kN \left[\alpha + \frac{3}{2} \frac{\alpha(\alpha)}{T(\alpha)} \right].$$

Wird $\frac{\alpha(\alpha)}{T(\alpha)} = 1$ gesetzt — das war unsere bisherige Näherung — so geht dieser Wert in den alten nach Gleichung (304) bzw. (325) über, wie es sein muß.

Wir können nun von Aufstellung der Zustandsgleichung so verfahren wie früher, indem wir $\left(\frac{pV}{T}\right)_\alpha = \frac{p}{T}$ bilden. Indessen sind die dabei notwendigen Umrechnungen etwas zeitsaver; wir ziehen es daher vor, zunächst aus S und U die freie Energie $F = U - TS$ zu bilden und dann die bekannte thermodynamische Gleichung

$$(337) \quad -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\alpha = p$$

zu benutzen, die wir auf pag. 177 (Gleichung (66)) abgeleitet hatten. Man erhält für die freie Energie den Ausdruck:

$$(340) \quad F = U - TS = -N k T \left[\frac{\alpha(\alpha)}{T(\alpha)} + \alpha \right] = -N k T \left[\frac{\alpha(\alpha)}{T(\alpha)} - \ln \alpha \right],$$

und nach (336) erhält man für den Druck p :

$$p = kN T \left[\frac{\partial \alpha}{\partial V} \frac{\alpha(\alpha)}{T(\alpha)} - \frac{1}{V} \right] \frac{1}{T(\alpha)} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_\alpha,$$

oder unter Rücksicht auf die Definition von α :

$$p = -N k T \left[\frac{\partial \alpha}{\partial V} \frac{\alpha(\alpha)}{T(\alpha)} - \frac{1}{V} \right] \alpha \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_\alpha.$$

In dieser Gleichung bedeuten die Striche Ableitungen der Größen α und p nach ihrem Argument α ; für α selbst dürfen wir eine Näherungsgleichung benutzen¹⁾, aus der sich ergibt, daß $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_\alpha = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{\sigma}{2VT}\right)$ ist. Mithin folgt:

$$(341) \quad p = -\frac{p k T}{V} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial V} \frac{\alpha(\alpha)}{T(\alpha)} - \frac{1}{V} \right] \alpha \left(1 - \frac{\sigma}{2VT}\right).$$

¹⁾ Die Näherungsgleichung (335) muß in diesem Zwecke jedoch noch um eine Größenordnung genauer beschaffen werden, wodurch dann der Faktor $\left(1 - \frac{\sigma}{2VT}\right)$ entsteht.

Berechnet man die Klammerngröße bis zu Gliedern der Größenordnung ε aus, so erhält man:

$$(341a) \quad pF = NkT \left[1 - \frac{\varepsilon}{4\pi^2} \right] = NkT [1 - 0,1768\varepsilon],$$

und wenn man hier noch den Wert (335) für ε einsetzt, folgt schließlich als Zustandsgleichung:

$$(341b) \quad pF = NkT \left[1 - 0,1768 \frac{Nk^2}{F(\pi + \pi kT)^2} \right].$$

D. h. eine Abweichung von dem idealen Gasgesetz — eine Zerstreuung, wie wir es früher genannt haben.

Bevor wir genauer darauf eingehen, wollen wir noch auf die interessante Resultate aufmerksam machen. In dem Ausdruck (341a) für die Gesamtenergie kommt der Faktor $\frac{3}{2} \frac{Nk}{\pi^2}$ vor. Dieser Faktor ist infolge des eigentümlichen Bildungsprozesses des Summen (337) exactly gleich dem in (341) oder (342) auftretenden Klammerngröße. Man hat daher, wenn man sich durch Anrechnung leicht überzeugen kann:

$$(342a) \quad U = \frac{3}{2} NkT \left[1 - 0,1768 \frac{Nk^2}{F(\pi + \pi kT)^2} \right],$$

und folglich durch Vergleich mit (341):

$$(342b) \quad pF = \frac{2}{3} U.$$

Dieses Resultat ist nicht eine Folge unserer Näherungsrechnung, sondern gilt, wie Einstein gezeigt hat, auch für die exakten Formeln.¹⁾ In dieser Form wird die Zustandsgleichung, wie man sich erinnert, vom Clausiusischen Fluidelementen geliefert, das wir Nr. 81 besprochen haben.

Schließlich ist es noch interessant, sich klar zu machen, wie die Abweichungen vom Maxwell'schen Verteilungsgesetz hier aussehen. Dazu haben wir nur in der ersten Gleichung (316a) für N_i die hier benutzte Näherung einzuführen. Man erhält in leichtester Rechnung, wenn $\alpha_i = \frac{c}{T} \alpha_i^0$ gesetzt wird:

$$(343) \quad N_i = \frac{4\pi N_i^0 e^{-\frac{c\alpha_i^0}{T}}}{(\pi + \pi T)^2} \int_0^\infty \rho^2 d\rho e^{-\frac{\rho^2}{2T}}.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich durch den Summandenfaktor vom Maxwell'schen Gesetz; dieser Korrekturfaktor wird mit wachsender Geschwindigkeit kleiner, mit anderen Worten: In dem modifizierten Verteilungsgesetz (343) sind die kleineren Geschwindigkeiten stärker vertreten, als dem Maxwell'schen Gesetz entsprechen würde.

¹⁾ In 1916 sieht dies leicht folgen durch partielle Integration des in der Gleichung (337) für F auftretenden bestimmten Integrals.

Die Quantisierung, die in den Gleichungen (341a) und (342) enthalten ist, hängt quantitativ ab von der Größe $\epsilon = e^{-\alpha}$. Deshalb kann man diese als den „Entartungsfaktor“ bezeichnen. Bei unserer Entwicklung war $\epsilon < 1$ vorausgesetzt; hier liegt eine „schwache“ Quantisierung vor, d. h. die Abweichungen vom klassischen Zustand sind relativ klein. Sie betragen z. B. bei Helium von 10 Atom. Druck und $T = 3^\circ$ abs. etwa 18 %. Allerdings ist Helium in diesem Zustande keineswegs mehr ein klassen Gas, wie denn überhaupt die ganze Schwierigkeit, die Quantisierung experimentell zu prüfen darin besteht, daß man die Quantisierung von den von den Wellenrischen Abweichungen trennen muß.

Es liegt nun die Frage nahe, in welchem Gennus ϵ abnimmt verlaufen kann. Darauf gibt Antwort die Betrachtung eines der ersten Formel (316)

für N_1 . Der dort auftretende Nenner $\left(e^{u_1 + \frac{1}{2}} - 1 \right)$ darf natürlich nicht Null werden. Da der kleinste Wert von u_1 gleich Null ist, so muß also zunächst jedenfalls $\epsilon < 1$ sein; Werte von $\epsilon > 1$ sind dadurch ausgeschlossen, daß N_1 eine positive Größe ist, was mit $\epsilon > 1$ unvereinbar wäre. Das bedeutet also, daß $\alpha = -\ln \epsilon$ zwischen 0 und ∞ liegen muß, also nur positive Werte annehmen darf. Eine Schwierigkeit bildet noch der untere Gennus $\alpha = 0$. Denn der in Betracht kommende Integrand in (306)

hat dann die Form $-\frac{e^{\frac{1}{2}}}{1 - e^{-\frac{1}{2} + u_1}}$, der allerdings an der unteren Grenze $u_1 = 0$ unendlich wird, nämlich wie $\frac{1}{u_1}$; aber das Integral von 0 bis ∞ bleibt dennoch endlich. Es ist daher der Grenzfall $\epsilon = 1$ oder $\alpha = 0$ selbst auch noch zulässig. Auch die Reihen (337) für $y(\epsilon)$ und $z(\epsilon)$ bleiben noch für $\epsilon = 1$ gültig. Bei ihrer Herleitung haben wir allerdings eine Entwicklung von der Form benutzt

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n,$$

die nur für $\epsilon < 1$ konvergiert ist. Aber durch einen geeigneten Grenzübergang läßt es sich dennoch zeigen, daß die Formel (317) auch noch für $\epsilon = 1$ in Gültigkeit bleibt. Das hat nun, wie wir Einstein hingewiesen hat, eine besondere Bedeutung für die Größe N . Denn nach Gleichung (303a) kann N nicht über den Wert

$$N_{\max} = \frac{F D^3 \pi^{\frac{1}{2}} k T^{\frac{3}{2}}}{h^3} y(1)$$

steigen. Nehmen wir nun an, durch geeignete Wahl von F und T sei gerade dieser Maximalwert von N erreicht. Wenn man dann das Gas trotzdem komprimiert, so wird F kleiner, also muß N abnehmen. Aber die Zahl der Atome N soll doch konstant sein! Dieser Widerspruch läßt

sich nach Einstein an, daß die über den jeweils zulässigen Wert N_{max} vorhandenen Atome aus dem Gas durch eine Art „Kondensation“ verschwinden. Der Überschuß der an sich natürlich vorhandenen Atome tritt als „Kondensat“ auf; jeder der so aus dem Gas durch „Kondensation“ verschwindenden Atome hat dann die Energie $\epsilon_1 = 0$. Von diesem Moment ab verhält sich das Gas total anders, wie man es von einem bloßen Gas gewohnt ist: Es verhält sich eher wie ein gesättigter Dampf; deshalb spricht Einstein in diesem Falle vom „gesättigt idealen Gas“.)

Wir begnügen uns mit der Angabe dieses Resultates, aus dem wir nur noch eine Folgerung ableiten wollen: Für $T = 0$ wird nach der letzten Gleichung auch die Zahl $N_{\text{max}} = 0$, d. h. alle Atome des Gases sind „kondensiert“ und besitzen die kleinste mögliche Energie $\epsilon_1 = 0$. Es sitzen also alle in einer Zustandsreihe des Phasenraumes, es gibt also nur eine einzige Anordnungsmöglichkeit, nämlich sämtliche N Atome in einer Reihe. Folglich ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes gleich 1, seine Entropie gleich Null. Das ist in Übereinstimmung mit der Planckschen Fassung des Nernstschen Theorems.

Grundsätzlich ist zur Frage der Gasentartung folgendes zu sagen: Vom rein experimentellen Standpunkt liegt eigentlich noch kein Grund vor, an der unbeschränkten Gültigkeit der Gasgesetze zu zweifeln.⁴⁾ Das Problem wurde erst eigentlich durch die in Kapitel VII mehrfach betonte Tatsache, daß bei Gültigkeit der Gasgesetze das Nernstsche Theorem der Gase jedenfalls nicht gelten kann. Paßte man nun das Nernstsche Theorem mit einem Schöpfer als ein universelles exaktes Naturgesetz auf, so wäre es allerdings auffallend, daß die Gase davon ausgenommen sein müßten. Diese Frageung war es, die Nernst als Erstes dazu veranlaßte, an der unbeschränkten Gültigkeit der Gasgesetze zu zweifeln. Er hat nach einer (probierfähigen) Theorie der Gasentartung entwickelt, die mit den damals jedenfalls besten nicht im Widerspruch stand, als die — experimentell ja nicht beobachteten — Abweichungen von den bloßen Gasgesetzen nach seiner Theorie erst bei extrem tiefen Temperaturen auftraten. Diese, wie alle älteren Theorien der Gasentartung, haben heute nur noch historische Bedeutung.

4) Vgl. S. 687.

⁴⁾ Es verdient aber hervorzuheben zu werden, daß Schrödinger über Folgerung Einsteins, die auf der Annahme $\alpha = 1$, oder $\alpha = 0$ beruht, nicht nachdenkt; Schrödinger hat ein Grundes, die mit seiner „Wellenmechanik“ zusammenhängende, die Zulassung $\alpha = 0$ für unmöglich.

⁵⁾ Allerdings hat W. Meissner kürzlich (Phys. Zeitsch. 33, pag. 387, 1932) Berechnungen über die Atomwärme von Helium bei 2,2° abs. und bei einem Drucke von $\frac{1}{2}$ atm. angestellt. Nach diesen Messungen, deren Genauigkeit auf einige Prozent veranschlagt wird, unterschreitet die Atomwärme des Heliums bei diesen Bedingungen den experimentellen Wert von rund 3 Cal/Mol um etwa 40%, sie beträgt 1,46 Cal/Mol. Dieser Effekt ist vielleicht zum Teil auf Gasentartung zurückzuführen; doch scheint die Messungen zur Prüfung einer Theorie der Gasentartung nicht aus.

Zu der Bose-Einsteinischen Statistik führen Erwägungen, die mit der modernen Quantentheorie von Schrödinger zusammenhängen.⁴ In diesem Sinne ist es sicher bemerkenswert, daß man auch von einer anderen Seite her zur Forderung einer Quantisierung geführt wird. Ein wichtiger Beweis ist aber aus Sicht nicht geführt, obgleich die Mehrheit der Theoretiker wohl dazu neigt, die Existenz der Quantisierung anzunehmen. Wäre eine solche nachgewiesen, so würde dies jedenfalls eine starke Stütze für die Anschauung von der universellen Gültigkeit des Statistischen Theorems sein.

III. Die Fermische Statistik; Quantisierung des Elektronengases.

Die moderne Quantentheorie hat noch eine andere Art von Statistik in den Vordergrund des Interesses gestellt, die mit der Bose-Einsteinischen — gegenüber der Boltzmann-Planckschen — das Charakteristische hat, daß die Unmöglichkeit der klassischen Annee auch bei ihr aufgegeben wird. Diese von Fermi⁵) angegebene Statistik beschreibt die Anzahl der Mikrozustände noch weiten, als es die Boltzmannsche tut.

Der Grundsatzung Fermis ist der folgende: In der Theorie der Linienspektren hat sich ein heuristisches Prinzip von W. Pauli⁶) bewährt, welches umfasst, daß in einem Atom nicht zwei Elektronen denselben Quantenzustand belegen können, also geometrisch gesprochen, daß in einer Zelle des zugehörigen Phasenzustandes nicht zwei (oder mehr) Elektronen vorhanden sein können. Jede Zelle kann daher nur mit einem oder mit keinem Elektron besetzt sein. Dieses in der Systematik der Liniens- und Bandenspektren bewährte Prinzip wendet nun Fermi veranschaulicht auf ein Gas an, indem er postuliert, daß in einer Zelle des p -Phasenzustandes höchstens ein Atom liegen kann; er läßt also nur die Besetzungszahlen 0 und 1 zu. Wenn wir zu unserem Schema von pag. 535 zurückkehren, in dem wir $Z_1 = 2$, $N_1 = 2$ gewählt hatten, so sind also nach Fermi die Fälle I bis IV, bei denen eine Doppelbesetzung von Zellen auftritt, als nicht vorkommend zu streichen. Die in dem Schema übrigenbleibenden Fälle V bis XVI werden — wie bei Bose und Einstein — nur als sechs unabhängige Mikrozustände betrachtet, da die Atome nicht individualisiert werden.

Das kombinatorische Problem ist hier folgendes: N_1 Atome sollen auf Z_1 Zellen so verteilt werden, daß höchstens ein Atom in jeder Zelle liegt. Dem ersten Atom stehen Z_1 Möglichkeiten offen, dem zweiten nur noch $(Z_1 - 1)$, dem dritten nur $(Z_1 - 2)$, ... dem N_1 -ten Atom also nur noch $(Z_1 - N_1 + 1)$ Möglichkeiten, so daß wir insgesamt für die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten den Ausdruck erhalten:

$$Z_1 (Z_1 - 1) (Z_1 - 2) \dots (Z_1 - N_1 + 1).$$

⁴ Vgl. die Anmerkung auf pag. 538.

⁵ Fermi, *Scienze*, 1. Fasz. 28, pag. 332, 1926.

⁶ W. Pauli, *Zeitsch.*, 31, pag. 766, 1925.

Dieser ist aber identisch — in Fakultäten geschrieben — mit dem folgenden:

$$\frac{E_1}{N_1!}$$

Bei diesem Ausdruck sind aber die Atome noch individualisiert; er ist daher noch durch die Zahl der Permutationen zu dividieren, die nach Bose und Fermi nicht unterschieden werden; das sind $(E_1 - N_1)!$ Verteilungsmöglichkeiten, die nicht gesondert zählen. Also bekommen wir insgesamt

$$\frac{E_1}{N_1!(E_1 - N_1)!}$$

als voneinander verschieden zu zählende Fälle von Anordnungen der N_1 Atome auf E_1 Ballen. Für einen aus N Atomen bestehenden Gas erhalten wir alle Verteilungsmöglichkeiten durch eine Produktbildung über alle Werte von 1. Dieser Ausdruck ist die Zahl der als gleich wahrscheinlich betrachteten Mikrozustände, die dem Makrozustand $(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$ entsprechen. Weitere Permutationen, — die bei der Boltzmannschen Statistik, bei der die Atome individualisiert sind, noch eine Reduktion dieser Zahl ergeben würden — liefern hier nichts Neues, da eben nicht individualisiert wird. Also ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Makrozustandes

$$(24b) \quad W_{\text{max}} = \prod_i \frac{E_i}{N_i!(E_i - N_i)!},$$

und nach dem Boltzmannschen Prinzip oder Entropie:

$$S = k \ln W_{\text{max}}.$$

Wenn man das Theorem von Eiriking anwendet, so findet man leicht:

$$(24c) \quad S = k \sum_i [E_i \ln E_i - N_i \ln N_i - (E_i - N_i) \ln (E_i - N_i)].$$

Das Maximum der Entropie für den stationären Zustand unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen

$$\begin{aligned} N &= \sum_i N_i, \\ U &= \sum_i E_i N_i \end{aligned}$$

liefert die Gleichung:

$$\delta S = 0 = k \sum_i [-\ln N_i + \ln (E_i - N_i) - \alpha - \beta E_i] \delta N_i,$$

wo $(-\ln \alpha)$ und $(-\ln \beta)$ die Lagrange'sche Multiplikatoren verwendet wurden; man erhält durch die bekannte Schlußweise daraus:

$$\ln \frac{E_i - N_i}{N_i} = \alpha + \beta E_i,$$

woraus sich für die Zahlen N_i im Gleichgewichtszustande ergibt:

$$(24d) \quad N_i = \frac{E_i}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1}.$$

Auf dieselbe Weise wie früher zeigt man auch hier, daß $\beta = \frac{1}{kT}$ ist. Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem analogen (III) der Bose-Einstein'schen Statistik, so sieht man, daß der Unterschied formal darin besteht, daß bei uns im Nenner neben der Exponentialfunktion die Einheit mit dem Flächenelement, dort mit dem Mikrozustand auftritt.

Man schenkt nun einer weiteren Rechnung, daß wir für $e^{\epsilon} > 1$, wenn also die 1 neben der Exponentialfunktion weggelassen werden kann, wieder auf die Boltzmann'sche Statistik zurückkommen, d. h. die alten Ausdrücke für Entropie und Entropiemaximum wiederfinden. Für diesen Grenzfall stimmen also alle drei Statistiken miteinander überein. Wir brauchen hier infolgedessen nicht mehr darauf einzugehen, sondern folgen, wie in der vorhergehenden Nummer, die nächste Näherung her.

Zu diesem Zweck schreiben wir die exakten Werte von N , U und S hin, die wir einfach aus den früheren Gleichungen (246), (247) und (248) erhalten, indem wir das Vorzeichen der Einheit neben der Exponentialfunktion umdrehen. Man erhält so:

$$(246) \quad N = \frac{2\pi^2 T}{g} (k\mu)^3 \int_0^\infty \eta_1^3 \frac{e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T}}}{1 + e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T}}} d\epsilon_1,$$

$$(247) \quad U = \frac{2\pi^2 T}{g} (k\mu)^3 \int_0^\infty \eta_1^3 \frac{\epsilon_1 e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T}}}{1 + e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T}}} d\epsilon_1,$$

$$(248) \quad S = k \left[N \ln \frac{U}{N} + \frac{U}{T} + \frac{2\pi^2 T}{g} \int_0^\infty \eta_1^3 \ln \left(1 + e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T}} \right) d\epsilon_1 \right].$$

Da immer noch $e^{\epsilon} > 1$ ist, so kann man den in den beiden ersten Integralen

auftretenden Ausdruck $\frac{e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T}}}{1 + e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T}}}$ in folgender Weise entwickeln:

$$(249) \quad \frac{e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T}}}{1 + e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T}}} = \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^{r-1} e^{-\epsilon_1} e^{-\frac{\epsilon_1}{T} r}.$$

Setzt man diese Entwicklung in (246) und (247) ein, so erhält man durch die gleiche Rechnung wie in der vorhergehenden Nummer:

$$(323) \quad N = \frac{V}{\pi^2} (\pi n_p kT)^3 \beta(\varphi),$$

$$(324) \quad U = \frac{3}{4} \frac{V}{\pi^2} (\pi n_p kT)^3 \cdot kT \cdot \bar{\epsilon}(\varphi),$$

$$(325) \quad \frac{U}{T} = k = \frac{3}{4} kT \frac{\bar{\epsilon}(\varphi)}{\beta(\varphi)}.$$

Dabei sind die Größen β und $\bar{\epsilon}$ Abkürzungen für die Summen:

$$(326) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta(\varphi) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \cdot e^{-n\varphi} \cdot n^{-3}, \\ \bar{\epsilon}(\varphi) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \cdot e^{-n\varphi} \cdot n^{-2}. \end{array} \right.$$

Diese Ausdrücke unterscheiden sich von den in der vorigen Nummer in Gleichung (307) eingeführten Größen $\beta(\varphi)$ und $\bar{\epsilon}(\varphi)$ lediglich durch das stehende Vorzeichen. Indem man nun für φ den offensichtlich auch hier geltenden Näherungswert nach Gleichung (320) einsetzt, erhält man, bis auf Größen zweiter Ordnung in φ genau:

$$(327) \quad U = \frac{3}{8} N kT \left[1 + 0,1768 \frac{N^2}{V (\pi n_p kT)^3} \right],$$

und wenn man wieder über die freie Energie des Druck ausrechnet:

$$(328) \quad pV = N kT \left[1 + 0,1368 \frac{N^2}{V (\pi n_p kT)^3} \right],$$

so wie die der Virialgleichung entsprechende, exakt geltende Beziehung:

$$pV = \frac{2}{3} U.$$

Die Gleichungen (327) und (328) unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen des zweiten Gliedes von den entsprechenden Gleichungen (304) und (305) der Bose-Einsteinischen Statistik. Sie stellen eine „schwache“ Quantierung dar, die im umgekehrten Sinne liegt, wie die in der vorigen Nummer besprochene. Die dort gemachten quantitativen Angaben über die Größe der Abweichung gelten auch hier.

Wir kommen aber hier unter Umständen eine „starke“ Quantierung haben. Denn wegen des Phänomens der Rückstreuung der Exponentialfunktion in den Gleichungen (327) bis (328) sind hier die Variationsgrenzen von φ andere, als im Bose-Einsteinischen Falle. Man erkennt leicht, daß hier

$$0 \leq \varphi \leq \infty$$

werden darf; das entspricht einer Verteilung von ϵ zwischen $-\infty$ und $+\infty$, d. h. ϵ kann hier auch beliebig große negative Werte annehmen. Sehr große positive Werte von ϵ haben wir oben behandelt; sie liefern die besprochene „schwache“ Quantierung, die in den Formeln (327) bis (328) enthalten ist.

Kurzum wir wollen wir im Gegenteil annehmen, daß α sehr große negative Werte annehmen soll, daß also die Ungleichung erfüllt sei:

$$(338) \quad e^{-\alpha} > 1.$$

Dann sind natürlich die bisherigen Bezeichnungen nicht mehr brauchbar, sondern wir können auf die exakten Formeln (335) und (342) zurückgehen. Unter Einführung der Variablen $\xi = \frac{r}{\lambda T}$ lassen sich diese schreiben:

$$H = \frac{2\pi r^2 p_0 \rho^2}{\lambda^3} (kT)^3 \int_0^\infty \frac{\xi^2 e^{-\xi^2} d\xi}{1 + e^{-\xi^2}},$$

$$U = \frac{2\pi r^2 p_0 \rho^2}{\lambda^3} (kT)^3 \int_0^\infty \frac{\xi^2 e^{-\xi^2} d\xi}{1 + e^{-\xi^2}}.$$

Setzt man nun mit Fermi zur Abkürzung:

$$(339) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\xi^2 e^{-\xi^2}}{1 + e^{-\xi^2}} d\xi &= \frac{\gamma_0}{4} F(\alpha), \\ \int_0^\infty \frac{\xi^4 e^{-\xi^2}}{1 + e^{-\xi^2}} d\xi &= \frac{3\gamma_0}{4} G(\alpha), \end{aligned} \right.$$

so kann man H und U schreiben:

$$(340) \quad H = \frac{r}{\lambda^3} (2\pi \mu kT)^3 \cdot F(\alpha),$$

$$(341) \quad U = \frac{3r}{\lambda^3} (2\pi \mu kT)^3 \cdot kT \cdot G(\alpha),$$

und durch Division folgt:

$$(342) \quad U = \frac{3}{2} H kT \frac{G(\alpha)}{F(\alpha)}.$$

Die Größe $\frac{G(\alpha)}{F(\alpha)}$ liefert also die Abweichung vom Equipartitionswert.

Die beiden Integrale (339) müssen für große Werte des Parameters α bekannt sein, d. h. wir müssen eine asymptotische Darstellung von $F(\alpha)$ und $G(\alpha)$ haben. Hier sollte (vgl. Fermi¹⁾) angegeben, dessen Resultat wir hier ohne Beweis übersehen:

$$(343) \quad \left\{ \begin{aligned} F(\alpha) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln \alpha)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8 (\ln \alpha)^2} + \dots \right], \\ G(\alpha) &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\ln \alpha)^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{6\pi^2}{8 (\ln \alpha)^2} + \dots \right]. \end{aligned} \right.$$

¹⁾ Ein ähnlicher Beweis findet sich bei Sommerfeld, *Zetschr. f. Phys.* 47, pag. 465, 1926.

Für sehr große Werte von n reduzieren sich die Klammern auf das erste Glied; setzt man die so erhaltenen Werte von $P(n)$ und $Q(n)$ in die Gleichungen (382) bis (385) ein, so erhält man aus der ersten den Wert für die positive Größe $(-a)$:

$$(384) \quad -a = -\frac{3^{\frac{1}{2}}}{2 \cdot 4^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{N}{Tn}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{M}{\mu} \frac{1}{T^{\frac{1}{2}}}.$$

Damit folgt aus (382) für die Gesamtenergie:

$$(385) \quad U = N \left[\frac{3}{25} \left(\frac{3}{n}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{M}{\mu} + \frac{3^{\frac{1}{2}} 3^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{N}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\mu}{T^{\frac{1}{2}}} k^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} \right],$$

und für die Zustandsgleichung nach dem Virialtheorem:

$$(386) \quad pT = \frac{3}{2} N \left[\frac{3}{25} \left(\frac{3}{n}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{M}{\mu} + \frac{3^{\frac{1}{2}} 3^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{N}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\mu}{T^{\frac{1}{2}}} k^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} \right].$$

Wir geben noch den Wert für die Entropie an, der sich ohne weiteres aus (385) ergibt, wenn man darin eine partielle Integration ausführt und die asymptotischen Ausdrücke (385) benutzt:

$$(387) \quad S = kN \left[a + \frac{5}{2} \frac{P(n)}{P(n)} \right] = -\frac{kNn^{\frac{1}{2}}}{2} \cdot \frac{1}{n} = kN \left(\frac{N}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4\pi N}{3T}\right)^{\frac{1}{2}} \mu^{\frac{1}{2}} kT.$$

Wir wollen nunmehr diese Gleichungen, die eine „starke“ Beistützung des Gases darstellen, etwas genauer betrachten. Aus dem Werte für die Energie ergibt man, daß die für $T=0$ linear mit T verschwindet: Das Kernstatistische Theorem in der verschärften Planckschen Fassung ist also auch für die „Fermi-Gas“ erfüllt. Dagegen verschwindet die Gesamtenergie nicht beim absoluten Nullpunkte, wie es beim nichtionisierten idealen Gas der Fall wäre, sondern hat den folgenden endlichen Wert:

$$(388) \quad U_0 = \frac{3N}{25} \left(\frac{3}{n}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{M}{\mu}.$$

Es scheint also hier eine sogenannte „Nullpunktsenergie“ zu sein, schon in der älteren Quantentheorie war man auf eine solche gestoßen; z. B. deutet das in der Anmerkung 1 auf pag. 564 hervorgehobene Zurückbleiben der mittleren Energie $\bar{\epsilon}$ eines harmonischen Oszillators hinter den Äquipartitionswert um $\frac{h\nu}{2}$, wie es die alte Theorie liefert, darauf hin, daß die Energie nicht vom Niveau Null, sondern von dem einer Nullpunktsenergie entsprechenden Niveau $+\frac{h\nu}{2}$ an zu zählen ist. Das Gleiche begegnete uns bei der Darstellung der chemischen Konstanten, was wir dort auf pag. 410 hervorgehoben haben. Der dort vorhandene „Schönsteinfaktor“ der älteren Theorie ist in der modernen Quantentheorie beseitigt.

Folgt der Gleichung (353) folgt der Druck ein ähnliches Verhalten wie die Energie; bei $T=0$ hat er den endlichen Wert:

$$(355) \quad p_0 = \frac{1}{30} \frac{N}{V} \left(\frac{h}{\pi} \right)^2 \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{h^2}{m},$$

den man den „Nullpunktdruck“ nennt. Man erkennt, daß das Verhalten eines idealen „Fermi-Gases“ bei starker Kompression radikal von der klassischen „Idealität“ abweicht.

Wir wollen dies nun Schlußes noch dadurch illustrieren, daß wir die Abweichung vom Maxwellischen Verteilungsgesetz untersuchen. Dazu haben wir in Gleichung (347), die die Zahl N_1 der Moleküle ergibt, denselben Energie ϵ_1 zusetzen, den Wert von \mathcal{E}_1 einsetzen. Das liefert:

$$N_1 = \text{Const.} \frac{e^{\frac{1}{2} \epsilon_1}}{1 + e^{\epsilon_1 \frac{1}{2kT}}},$$

wenn wir alle Konstanten zusammenfassen. Ist $e^{\epsilon_1} \gg 1$, so haben wir „schwache“ Erregung; durch Vernachlässigung der Einheit im Nenner erhält man dann

$$N_1 = \text{Const.} e^{\frac{1}{2} \epsilon_1 - \frac{\epsilon_1}{2kT}} d\epsilon_1,$$

d. h. das Maxwellische Verteilungsgesetz mit der Maxwellischen „Verteilungsfunktion“ φ_M :

$$(356) \quad \varphi_M = e^{-\frac{\epsilon_1}{2kT}}.$$

Ist dagegen $e = e^{-\epsilon_1} \gg 1$, so können wir die Zahl N_1 schreiben:

$$N_1 = \frac{\text{Const.} e^{\frac{1}{2} \epsilon_1} e}{e + e^{\frac{\epsilon_1}{2kT}}} d\epsilon_1,$$

mit einer Fermischen Verteilungsfunktion φ_F :

$$(357) \quad \varphi_F = \frac{e}{e + e^{\frac{\epsilon_1}{2kT}}}.$$

Es ist nun zweckmäßig, die Maxwellische Verteilungsfunktion φ_M und die Fermische φ_F miteinander zu vergleichen. Der Verlauf der ersten ist bekannt: Wir geben ihn in der Kurve II der Fig. 24 auf pag. 582 wieder; die Kurve hat die bekannte Form einer halben Glocke. Dagegen hat die Kurve der Fermischen Verteilungsfunktion (357) bei großen ϵ einen ganz andern Gestalt, die neben der parabolischen Maxwellischen in Fig. 22 für zwei verschiedenen große Werte $\epsilon_1 > \epsilon_2$ als Funktion der Geschwindigkeits aufgetragen ist.

Man erkennt aus der Fig. 55, daß für kleine Geschwindigkeiten die

Funktion φ , nahezu konstant ist, so lange, bis $e^{\frac{mv^2}{2T}} = e^{\frac{mv_0^2}{2T}}$ in der Größe mit e vergleichbar wird; dann fällt sie ab, um so steiler und bei um so größeren Geschwindigkeiten, je größer der Entartungsfaktor $e = e^{-\alpha}$ ist.

Es ist nun zweckmäßig, sich klar zu machen, wovon die Größe des „Entartungsfaktors“ e abhängt. Die Antwort darauf gibt uns die Gleichung (364), demzufolge die Entartung um so größer ist, je größer die Dichte, je kleiner das Atomgewicht und um so tiefer die Temperatur des Gases ist. Wir werden davon gleich eine Anwendung machen.



Fig. 55.

Davor aber wollen wir die Frage auf, ob und für welche Gase die Fermische Entartung gilt. Die Fermi-Statistik hat sich entwickelt aus dem sogenannten Paulischen Prinzip, das sich auf das Verhalten der Elektronen eines Atoms bzw. Molekels bezieht, wo es sich glänzend bewährt hat. Ob es dagegen für die Gesamtheit eines gewöhnlichen Gases gilt, ist zweifelhaft, wenn mindestens nicht bewiesen. Es ist daher wohl möglich, daß die Fermische Statistik für kein gewöhnliches Gas Geltung besitzt.

Was hat dann aber die ganze Betrachtung hier für einen Sinn?

Die übliche Vorstellung von der metallischen Elektrizitätsleitung ist die, daß in dem festen Gittergitter der positiven Metallionen die negativen Elektronen mehr oder minder frei herumschlagen. Die Elektronen treten daher durch Zusammenstoße mit den festen Ionen mit ihnen in Wärmeaustausch, sie bewirken auch die Wärmeleitung, und nach dem klassischen Äquipartitionstheorem wurde auf jedes Elektron der normale Energiestrom $\frac{1}{2}kT$ entfallen. Diese Vorstellung, die besonders Drude ausgebildet hat, verlor sich man manchmal seinem Fortschritt. Dennoch steht sie in einem Punkte mit der Erfahrung in krassem Widerspruch. Wenn nämlich die Elektronen den Äquipartitionswert der Energie besitzen, so müßten sie sich in der spezifischen Wärme der Metalle sehr erheblich bemerkbar machen; in Wirklichkeit merkt man aber nichts davon. Es kann also das „Elektronengas“ in Metallen doch nicht gemäß der klassischen Theorie verhalten. Wie aber dieser Widerspruch zu beseitigen wäre, daran hat sich die physikalische Forschung über ein Vierteljahrhundert vergeblich gemüht. Erst durch die Fermi-Statistik eröffnet sich

hier eine Möglichkeit zur Lösung der Widersprüche. Wie Sommerfeld⁷⁾ kürzlich gezeigt hat, verdrängen nämlich die vorher unüberwindlichen Schwierigkeiten, wenn man annimmt, daß das Elektrenengas der Fermischen Statistik unterworfen ist. Da das Atomgewicht der Elektronen rund 2000mal kleiner ist als das des leichtesten Gases, des Wasserstoffs, so kann man leicht die Größe von $e = e^{-\epsilon}$ für ein Elektrenengas bestimmen und findet, daß es bei normaler Temperatur stets sehr stark verflüchtigt ist. Es gilt daher nicht das Maxwell'sche Verteilungsgesetz, das vom Äquipartitionstheorem folgt, sondern das Fermische Verteilungsgesetz, das in Fig. 88 wiedergegeben ist, und die Folge davon ist, daß der Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme tatsächlich nur rund $\frac{1}{20}$ desjenigen wird, den die klassische Theorie erwarten läßt, d. h. die Schwierigkeit ist beseitigt. Sommerfeld hat mit seinen Schülern systematisch die Eigenschaften der Metalle vom Standpunkt der Fermi-Statistik diskutiert und thermische Erfolge davongetragen. —

Wir geben hier nicht näher darauf ein; unsere Absicht war es nur, dem Leser in diesen beiden letzten Paragraphen zu zeigen, in wie wichtiger Instrument die Quantentheorie in kurzer Zeit geworden ist. Diese unsere Absicht mag es entschuldigen, wenn wir hier Dinge besprochen haben, von denen man zweifeln kann, ob sie schon abgeklärt genug sind, um in einem Lehrbuch dargestellt zu werden. Aber es erschien uns wichtig, möglichst eindringend zu dokumentieren, daß auch auf diesem Gebiete die theoretische Physik kein abgeschlossenes Gelände, sondern ständig pulsierendes Leben ist.

⁷⁾ A. Sommerfeld, *Zeitsch. f. Phys.* 61, pag. 1, 1929.

Register

- [illegible]

Deutung 450, 452, 453.

Deutung-Verfahren Gase 450H, 453, 504.
Druckpump 345.

Ehrenhaft, F. und T. 471, 474, 475, 485,
486, 491, 494, 503.

Eigenschaften 51.

—, Entwicklung nach 50E.

—, „normale“ 44.

Eigenschaften 51.

Eigenschaftenvergn, optische 357.

—, Teil deselben 374.

Elementare Gase, spezifische Wärme der-
selben 361.

Endgewicht der Leuchtgas 79.

— der Wärmegleichgewichte 224.

Endwärme 414.

Einheit, A. 325, 328, 334, 345, 347, 355,
364H, 373H, 375.

Elementare Gase 355, 356, 358.

Endwärmewert 367.

Erzeugt 4.

Endliche Systeme 355.

Endwärmewert 367.

Endwärmewert 367.

Endwärmewert 367.

Endwärmewert 367.

Endwärmewert 367.

Endwärmewert 367.

Endwärmewert 367.

Endwärmewert 367.

Endwärmewert 367.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

— nach Gase 35, 140E.

— — Temperatur 140E.

— — ständ. Gase 155, 156.

— ständ. Körper 155.

—, freie 173E.

—, —, Entwicklung derselben 174.

—, —, ständ. Gase 174.

—, —, ständ. Gase 174.

—, —, Entwicklung derselben 174.

—, gebundene 173E, 174.

—, gebundene Systeme 180E.

—, innere 51, 52, 53.

—, innere 49.

—, innere 49.

—, innere 49.

—, innere 49.

—, innere 49.

—, innere 49.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

— kompressible Körper 205.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

— in der Wärme 126.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

—, Entwicklung derselben 125, 495.

—, Entwicklung derselben 140E.

—, Entwicklung derselben für ein Wasser-
Wasserdampf-Gemisch 271E.

—, Entwicklung derselben 174.

— einer Inkompresseion, Substanz 187.

— eines Organismus 184, 185E.

— kompressible Systeme 185E.

— ständ. Gase 185.

— ständ. Gase 185E.

—, mechanische Deutung 495.

—, optische 185, 305.

—, optische Leuchtgas 203E.

—, Zusammenhang mit Wasserstand-
heit 440E, 445E, 517E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

—, ständ. Entwicklung derselben 140E.

—, ständ. Entwicklung derselben 140E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

— durch Adhärenz 155.

—, mechanische Bedeutung 445.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

—, Entwicklung 174.

—, Entwicklung 174.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

—, Entwicklung 185.

—, Entwicklung 185.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Erzeugt, Entwicklung derselben für ein
Wasser-Wasserdampf-Gemisch 271E.

Faradays Gesetze der Elektrolyse 250.
 Fekkenberg, Hermann 179, 263, 305.
 Ferri 18437.
 Ferri-Ges 245.
 Ferri'sche Statistik 245.
 — Verhinderungsfaktor 245.
 Ferraris 4.
 Fest eines Volutes 14.
 Feyn 89.
 de Fournand 251.
 Fourier 42.
 Fourier'sches Integral 32 K., 43.
 Fowler 242.
 Frahm George 1733.
 — Wägen 4561, 421.
 Frahm'sches Maß.
 — der Erweichungspunkte 291.
 — der Kräfte 295.
 Frahm'sche Werte des Wassers 222.
 Frahm, R. 245.

F-Faktor 245.

F-Faktor 222.

Freie, Druckabhängigkeit der Durch-
 dringung 245.

—, Messungen an X_1 und X_2 245

—, Molekulargewichte 245.

Freeman'sche Werte 245, 245.

Frei, R. 475.

Frei, Meier 242, 24, 242, 124, 242, 242, 242, 242.

—, —, Differenz derselben 124.

—, reine 12, 124, 124, 124, 124, 124, 124.

Frei'sche 24, 24, 242, 24, 242.

—, reine 24, 24.

Frei'sche 24, 242, 24.

—, chemisch 24, 242, 24.

—, chemisch 24, 242, 24.

Frei'sche, Zustandsgleichung für die
 24, 24.

Frei'sche, Zustand 24, 24.

Frei'sche, Zustand 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei, C. F. 14, 24, 24, 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24, 24.

Frei'sche 24, 24, 24, 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Frei'sche 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie 1843, 184.

Geschwindigkeitstheorie 184, 184.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

Geschwindigkeitstheorie, mittlere 184, 24, 24, 24, 24, 24.

- [illegible]

Verl. 368, 369.
—, negative 427.
Verzögerung 307 B., 326, 328, 329, 330.
Verzög. Verzögerung 336.
Vergl. W. 13, 48.
Vollständ. Gesetz der Spannungsreihe & Potential, s. chem. 138.
—, s. chem. 68.
Vollkommenelemente 318, 323.

Wage 321.
W. d. Waage 126, 129, 130, 311, 454, 507.
Wd. der Wärmeleit. Abweichungen 328.
— — — korrigierte Theorie 434 f.
— — — Korrekturen (Tabelle) 319.
— — — Zustandsgleichung 134 f., 307.
Wärmeleitfähigkeit, Definition derselben 34.
—, Einheitsgrößen derselben 34.
—, mathematische 370, 371, 372.
—, mittlere 434.
—, Wärmedynamische 430 f., 336.
—, —, mit Mittelwertzeichen 432, 437.
—, —, — Mittelwertzeichen 436, 437.
—, Werte 373.
—, Zusammenhang mit Entropie 436 f., 507 B.
Wärmeleitfähigkeitstheorie 307, 370 f.
—, Abweichungen 373, 380.
—, Grundlegendes Gleiches 370.
—, Multiplikationsf. 374, 375.
Wied., almost exakt 442.
Wertung, B. 476, 484, 485, 487.
Werte als Exponenten 782.
—, Tabelle 310.
—, s. chem. 47.
—, —, bei korrigiertem Druck 3, 101.
—, —, — — Potential 3, 101.
—, —, Dimensionen derselben 3.
—, —, Messung derselben 3.
—, —, mittlere 3.
—, —, reine 3.
—, —, Tabelle derselben 3.
—, Dimensionen derselben 12.
—, Verwendung derselben in Arbeit 126.
Wärmegleichheit, mechanische 78, 79.
Wärmemessung 3.
Wärmemenge, Natur derselben 399.
Wärmerührer 142, 377.
— bei korrigiertem Druck 342.
Wärmerührergröße 115, B. 4.
Wärmerührer 142, 143, 377.
—, Berechnung derselben für die Wärme-Wärmerührer-Gleichheit 371 f.
—, Tabelle der Wärme 126.
Wärmerührergröße 142, 361, 334, 377.
Wärmerührergröße 11.
Wärmerührergröße 18, 21.
—, Dimensionen derselben 71.
—, Tabelle 71.

Wärmerührergrößekoeffizienten 18, 427.
Wärmerührer 113, 412, 413 f.
—, Differenzgleichung 2) 8.
—, durch korrigierte Gas 441.
—, kinetische Theorie 413 f., 416 f.
—, innere 37, 436.
—, —, stationärer Zustand 471.
—, —, Methode von Desormes 471.
—, —, — — F. Neumann 471.
—, —, in speziell langen Röhren 447.
—, —, mit Berücksichtigung der molekularen Abweichung 47.
—, Unabhängigkeit derselben vom Druck 423.
—, rechnerische Probleme 392.
Wärmerührergröße, partieller Innere 367, 48.
Wärmerührergröße und Bedingungs-koeffizient 421.
Wärmerührergröße, stationär 127.
Wärmemenge 141.
—, Tabelle 145.
Wärmemessung 3.
Wärmerührer 11.
Wärmegleichheit 115, 171, 441.
—, Normaltemperatur derselben 31.
— und Temperatur, Zusammenhang zwischen 142.
Wärmerührer, Deutsches 31, 101 f., 307 f., 307.
—, —, Anwendung derselben auf Gas-messungen 31.
—, —, Anwendung derselben auf Flüssigkeiten 347.
Wärmerührer, unter Exponenten Gleiches 436.
—, unter Exponenten derselben 347 f.
Wärmemessung 126, 370.
—, Abhängigkeit derselben von der Ex-ponentenmessung 142.
—, negative 394.
—, positive 394.
—, Temperaturkoeffizient derselben 142.
Wärmerührer 1.
—, Gleich derselben 1.
Wasser, Schmelzwärmerührergröße der- selben 377.
Wasser-Wärmerührer-Gleichheit, korrigierte Berechnung von Gruppen, Exponenten und Wärmerührer für dieselben 371 f.
Wärmerührergröße 173.
Wärmemessung 3, 101.
Wärmegleichheit 126.
Wärmerührer, B. 471.
Wärmegleichheit, unter 436 f., 437.
—, —, Tabelle der numerischen Werte 436.
—, mittlere 436.
Wärmegleichheit 333, 334, 342, 343, 347.
Wärmerührer, B. 507.
Wärmerührer unter Exponenten 444.
Wärmerührergröße 470.

- „Wiedererlebung“ eines Möbils 447.
 Wigner, Chr. 347.
 Wigner 355.
 Wirkungsgrad 179.
 Wirkungsgröße 549.
 Wirkungsquantum 351.
 Wülner, A. 359.

 Zeitpunkt 326.
 Zeitstrahl 152, 169, 170, 479, 471, 479,
 487.
 —, Festlegung vom Schenkel 480.
 — der Zeitstrahlen 359.
 Zeitung, J. 355.
 Zeituhr 479, 471, 479.
 Zeitverzerrungseffekt 159.
 Zeitzeugen 371.
 Zustand, thermodynamischer 359, 471.
 Zustandsänderung, statistisch 347a u.
 Zustandsänderung, statistisch 409.
 Zustandsänderung 357, 31, 357, 159.
 — des statistischen Systems 371.
 — kleiner Gase 357, 159, 357, 357.
 — statistischer Zustand 359.
 — statistischer Körper 359.
 —, statistisch 371.
 —, v. d. Wulfsche 1159, 4159, 371.
 Zustandsgröße 477.
 Zustandsraum 359.
 Zustandsumme 477.
 Zustandsumme, spezifischer Wärme des
 selben 359.
 Zustandsumme, Probleme der Wärmehin-
 dung 371.
 Zustandssystem 371.



Lehrbuch der Physik. Von EDUARD HILCKE, weidm. Geh. Regierungsrat, o. Professor an der Universität Göttingen. In eigener Handlung und zum Gebrauch bei Vorlesungen herausgegeben von ERNST LUDWIG †, Vorstand des I. Physikalischen Instituts der Universität Wien, und Professor Dr. ANTON KÖRBER, o. Assistent am II. Physikalischen Institut der Universität Wien. Siebente, verbesserte und um eine Darstellung der Atomphysik erweiterte Auflage. Groß-Oktav.

I. Band: Mechanik und Akustik. Wärme, Optik. Mit 428 Figuren im Text. XVI, 684 Seiten. 1909. 12.50, geb. 14.—

II. Band: Magnetismus und Elektrizität. Atomphysik. Mit 3 Tafeln von E. LUDWIG † und 145 Figuren im Text. XVI, 704 Seiten. 1909.

Zwei Bände zusammen für Lehrer und Studierende. 25.—, geb. 27.—

Lehrbuch der Physik. Nach Vorlesungen an der Technischen Hochschule in München. Von H. HERTZ, weidm. Professor an der Technischen Hochschule in München. Groß-Oktav.

I. Band: Mechanik. Wärmelehre. Mit 166 Abbildungen im Text. Zweite, unveränderte Auflage. IX, 594 Seiten. Aachener Fachdruck 1905. Geb. 11.50

II. Band, I. Teil: Die elektrischen Energieformen. Fortgesetzt und herausgegeben von G. KUNIGER, o. Professor an der Technischen Hochschule in München. Mit 161 Abbildungen im Text. XII, 607 Seiten. 1909.

22.—, geb. 24.—

II. Band, II. Teil: Die strahlende Energie. Unter Mitwirkung von Privatdozent Dr. VON LANGHEIM, Professor Dr. W. KÖRBER, Professor Dr. SAUNDY und Gehilfen Professor Dr. SCHÜTZFELD fortgesetzt und herausgegeben von G. KUNIGER, o. Professor an der Technischen Hochschule in München. Mit 186 Abbildungen im Text. XII, 418 Seiten. 1909.

18.—, geb. 19.50

Das vollständige Lehrbuch von Hertz ist Vorlesungen und experimenteller Vorlesung.

Die Physik. Von Dr. LEO GRAMMEL, o. o. Professor der Physik an der Universität München. Mit 166 sehr sorgfältig Abbildungen im Text und 19 Tabellen und schwarzen Tafeln. 50+114, verbesserte und vermehrte Auflage. Neudruck-Oktav. XII, 605 Seiten. 1909. 12.—, geb. 13.50

„Das Buch ist so aus der Reihe der meisten physikalischen Lehrbücher hervorgehoben.“
Zeitschrift für Mathematik und Naturwissenschaften.

Einführung in die theoretische Physik. Von Dr. CLEMENS SCHAEFER, o. o. Professor der Physik an der Universität Göttingen. In drei Bänden. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Band I. Mit 378 Figuren im Text. Groß-Oktav. XII, 561 Seiten. 1909. 45.—, geb. 48.—

Band II 1909. Band III mit Osmose 1909 zur Ausgabe gelangt.

„Das dritte Auflage dieses ausgezeichneten Lehrbuches wurde durch eine Anzahl wichtiger Zusätze bereichert und ist vollständig neuem entsprechend, so daß seine methodische Klarheit, Strenge, Präzision, Darstellung der Dinge, wie alles über die Grenzgebiete hinaus, außer der Grenze in diese hinein hinein liegen können.“

„Es ist sehr schön, daß es der ersten Fassung des Buches bereits eine Jubiläumsschau, die das Buch, der Auflage wieder neue Zusätze, neue neue, unverändert und großer dankbarer Einführung hervorragender Schöpfung des Buchstaben in der Physik.“
Zeitschrift für Mathematik und Naturwissenschaften.

Einführung in die theoretische Physik mit besonderer Berücksichtigung ihrer modernen Probleme. Von Dr. phil. ARTHUR HAHN, o. o. Professor an der Universität Wien. Dritte und vierte, völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Groß-Oktav.

I. Band. Mit 66 Abbildungen im Text. X, 505 Seiten. 1909. 1.50, geb. 2.—

II. Band. Mit 75 Abbildungen im Text und auf 8 Tafeln. VIII, 276 Seiten. 1904. 2.50, geb. 3.—

Die ausgezeichnete Fortsetzung der 1. und 2. Physik — Kolloid eine Reihe — von Arthur Hahn'scher Wien.

Theoretische Physik. Von Dr. GUSTAV JÄGER, Prof. an der Universität Wien.

I. Mechanik und Akustik. Mit 24 Figuren.

II. Licht und Wärme. Mit 27 Figuren.

III. Elektrizität und Magnetismus. Mit 25 Figuren.

IV. Elektrostatische Lichttheorie und Kathoden. Mit 17 Figuren.

(Sammlung Göschen Bd. 78—79, 776.)

Jeder Band geb. 1.80

Die Abhandlung ist in zwei kleine Lehrbücher, Statik, Akustik, Wärme und Kathoden u. s.

Methoden der praktischen Analyse. Von Dr. PA. A. WILLERS, o. Professor an der Bergakademie Freiberg (Sachsen). Mit 171 Figuren. Groß-Oktav. 264 Seiten. 1902.

Gr. —, geb. 21.80

Teilchenanalyse in ihren Grundlagen und wichtigsten physikalischen Anwendungen. Von Dr. phil. ARTHUR KRAUS, o. o. Professor an der Universität Wien. Mit 27 Abbildungen im Text. Groß-Oktav. VI, 148 Seiten. 1902.

Es werden die Grundlagen der Teilchenanalyse und die wichtigsten physikalischen Anwendungen der Teilchenanalyse dargestellt.

Teilchenanalyse. Von Dr. GISEPHEID VALENTINER, Professor für Physik an der Bergakademie Freiberg. Mit 18 Figuren. (Sammlung Göschen Bd. 104.)

Geb. 1.80

Die vorliegende Abhandlung enthält die Grundlagen der Teilchenanalyse.

Atmosphärenphysik. Von Dr. phil. ARTHUR KRAUS, Professor für Physik an der Universität Wien. Mit 24 Figuren im Text und auf 4 Tafeln. X + 150. Vollständig umgearbeitete und wesentlich erweiterte Ausgabe. Groß-Oktav. VIII, 228 Seiten. 1902.

Gr. —, geb. 21.80

„Der vorliegende Darstellung der Atmosphärenphysik, welche in der letzten Ausgabe der „Atmosphärenphysik“ enthalten war.“

Die Welt der Atome. Eine geschichtliche Darstellung. Von ARTHUR KRAUS, Dr. phil., o. o. Professor für Physik an der Universität Wien. Mit 27 Figuren im Text und auf 2 Tafeln. Oktav. XII, 180 Seiten. 1902.

Gr. —, geb. 2.00

„Die vorliegende Darstellung der Welt der Atome, welche in der letzten Ausgabe der „Welt der Atome“ enthalten war.“

Künstliche Verwandlung der Elemente (Erkennung der Atome). Von Dr. HANS FRIEDRICH v. GIESSE, (Schweizer). Aus dem Schwedischen Übersetzt von HILDEBRAND KIRCH. Mit 50 Figuren im Text. Groß-Oktav. VIII, 180 Seiten. 1902.

Gr. —, geb. 2.00

„Die vorliegende Darstellung der künstlichen Verwandlung der Elemente, welche in der letzten Ausgabe der „Künstlichen Verwandlung der Elemente“ enthalten war.“

Die Grundlagen der Physik. Synthetische Prinzipien der mathematischen Naturphilosophie. Von Dr. HUGO DINGELER, o. o. Professor an der Universität München. Zweite Ausgabe. Oktav. XIV, 228 Seiten. 1902.

Gr. —, geb. 2.00

„Die vorliegende Darstellung der Grundlagen der Physik, welche in der letzten Ausgabe der „Grundlagen der Physik“ enthalten war.“

Physik und Hygiene. Versuch einer kritischen Wissenschaftlichen Analyse der hygienischen Grundlagen der Pathologie. Von Dr. HUGO DINGELER, o. o. Professor an der Universität München. Oktav. XI, 200 Seiten. 1902.

Gr. —, geb. 2.00

Die Schwerkraft der neuen Physik. Von Dr. phil. ARTHUR KRAUS, o. o. Professor an der Universität Wien. Zweite Ausgabe. Mit 8 Figuren im Text. Oktav. V, 180 Seiten. 1902.

Gr. —, geb. 2.00

„Die vorliegende Darstellung der Schwerkraft, welche in der letzten Ausgabe der „Schwerkraft“ enthalten war.“

Wissenschaft der Physik. Von Dr. FRIEDRICH DINGELER, o. o. Professor an der Universität Jena. Mit 207 Figuren. Oktav. X, 280 Seiten. 1902.

Geb. 4.00

Die vorliegende Darstellung der Physik, welche in der letzten Ausgabe der „Wissenschaft der Physik“ enthalten war.

